



Tenue au flux des couches minces optiques en régime subpicoseconde

Benoit Mangote

► To cite this version:

Benoit Mangote. Tenue au flux des couches minces optiques en régime subpicoseconde. Optique [physics.optics]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2011. Français. NNT: . tel-00664545

HAL Id: tel-00664545

<https://theses.hal.science/tel-00664545>

Submitted on 30 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Aix Marseille Université

THESE

pour obtenir le grade de **Docteur en Sciences**
de l'Université Paul Cézanne – Aix Marseille III

Ecole Doctorale : Physique et Sciences de la Matière

**Tenue au flux des couches minces optiques en
régime subpicoseconde**

soutenue publiquement le **7 octobre 2011** par

Benoit Mangote

Discipline : Optique, Photonique et Traitement d'Image

Rapporteurs : Jean Marc Frigerio, Université Pierre et Marie Curie, Professeur
Jérôme Neauport, CEA CESTA, HdR

Examineur : Florent Pigeon, Université Jean Monnet, Professeur

Directeurs de thèse : Mireille Commandré, Ecole Centrale Marseille, Professeur
Laurent Gallais, Ecole Centrale Marseille, Maître de Conférences

Institut Fresnel – CNRS UMR 6133 – Equipe MAP²
Ecole Centrale Marseille – Aix Marseille Université

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe Milieux Aléatoires et Photonique de Puissance (MAP²) de l'Institut Fresnel, U.M.R. C.N.R.S. 6133, dans le cadre d'une allocation de recherche du Ministère de l'Education Nationale, de la Recherche et de la Technologie.

Je tiens à remercier de tout mon cœur Caroline, ma future épouse, également doctorante, pour m'avoir soutenue tout au long de ce travail et ce même dans les moments les plus difficiles.

Je remercie de tout cœur l'ensemble de ma famille qui m'a toujours soutenue. J'adresse un grand merci en particulier à mes parents sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Merci d'avoir cru en moi.

Je remercie très vivement M. Jérôme Neauport, ingénieur de recherche au CEA/CESTA, et M. Jean Marc Frigerio, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je suis également très sensible à l'honneur que me fait M. Florent Pigeon, directeur du Laboratoire Hubert Curien de Saint Etienne, en participant à l'évaluation de ce travail.

Ma reconnaissance va ensuite spontanément à mes directeurs de thèse : Mireille Commandré et Laurent Gallais. Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée pour mener à bien ce travail de thèse. J'ai beaucoup appris à leur contact et je ne sais comment exprimer ma gratitude pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ces trois années.

Je tiens également à remercier M. Michel Lequime, responsable de l'équipe RCMO de l'Institut Fresnel, pour m'avoir fait bénéficier de son expertise et pour les discussions très instructives que nous avons eues.

Un grand merci à tous ceux qui ont rendu possible ce travail, je pense particulièrement aux membres l'équipe RCMO, à l'entreprise Cilas Marseille et à nos confrères du Laser Zentrum Hannover (Allemagne).

Un remerciement tout spécial pour nos confrères du Centre de Recherche Laser de Vilnius en Lituanie. Je les remercie pour leur accueil et la générosité dont ils ont fait preuve durant mon séjour parmi eux. Je tiens à remercier personnellement M Andrius Melninkaitis pour son aide, sa gentillesse et ces précieux conseils. Ačiū.

Je remercie l'ensemble des membres de l'équipe MAP² pour leur accueil, leurs conseils et leur bonne humeur. Un clin d'œil à mes collègues doctorants, un grand merci pour les éclats de rire, les emails farfelus, les sorties restaurants, les précieux conseils mais surtout pour cette superbe ambiance qui règne au bureau 222.

Un grand merci aux personnels administratifs et aux membres du service informatique, qui nous rendent chaque jour la tâche plus facile. Je remercie également l'ensemble de l'Institut Fresnel.

Un grand merci à l'équipe SACS du Laboratoire Chimie Provence, pour m'avoir accueillie chaque midi et pour m'avoir fait découvrir les joies de l'analyse structurale.

Je remercie pour finir l'ensemble des échantillons qui se sont portés volontaires afin de mener à bien ces travaux.

*À ma famille, à ma future épouse,
À mes amis.*

*Si l'on explore une caverne
éclairée seulement par
une torche lumineuse,
est ce la fumée de la torche
ou sa flamme qui permet
la marche ? Qui poserait
sérieusement cette question,
même s'il arrivait qu'une
lumière plus vive
ne fit apercevoir aucun détail
nouveau ? De même quand
une théorie est encore
incohérente et confuse,
elle peut être déjà féconde,
mais c'est à cause de la clarté
qui est déjà en elle, et
non par son obscurité.*

Jean Perrin

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
CHAPITRE I INTERACTION LASER-MATIERE EN REGIME ULTRA-COURT	11
A. Introduction	11
B. Propagation d'une impulsion courte dans un milieu diélectrique	12
1. Propagation linéaire dans un milieu transparent.....	12
2. Propagation non linéaire (par effet Kerr optique)	14
2.1. Manifestation spectrale : Automodulation de phase.....	15
2.2. Manifestation spatiale : Autofocalisation	16
C. Processus d'excitations électroniques	17
1. Structure électronique et absorption linéaire.....	17
2. Processus non linéaires	19
2.1. Photoionisation non linéaire et modèles associés (MPI et Tunnel)	19
2.2. Ionisation par avalanche.....	23
D. Processus de relaxation	27
1. Thermalisation	28
2. Relaxation des porteurs libres.....	29
2.1. Processus de recombinaison	29
2.2. Processus de diffusion	30
E. Processus d'endommagement.....	31
1. Plasma, formation et caractéristiques	31
2. Impulsions longues.....	32
3. Impulsions courtes	33
F. Endommagement des couches minces optiques, état de l'art	35
1. Les techniques de détection	35
2. Dépendance du seuil d'endommagement pour différents paramètres	35
2.1. Dépendance vis à vis de la largeur de bande interdite.....	35
2.2. Durée de l'impulsion	36
2.1. Influence de la longueur d'onde.....	38
2.2. Fréquence de répétition et effets d'incubation	40
2.3. Influence de la taille du faisceau	43
2.4. Influence de la polarisation	44
2.5. Répartition du champ électrique et effets de structures	45
2.6. Influence de la technique et des conditions de dépôt	45
2.7. Influence de l'environnement et autres paramètres	46

3.	Les valeurs de seuils en régime femtoseconde	46
4.	Morphologies d'endommagement	48
G.	Conclusion	51

CHAPITRE II MODELISATION DU PROCESSUS D'ENDOMMAGEMENT DANS LES COUCHES MINCES OPTIQUES..... 53

A.	Introduction	53
B.	Choix des modèles appropriés.....	54
1.	Cas de la photoionisation	54
2.	Cas de l'avalanche électronique.....	56
C.	Couches minces optiques et effets interférentiels	56
1.	Effets interférentiels.....	56
2.	Paramètres de l'équation de taux électronique classique	62
D.	Prise en compte des effets transitoires.....	62
E.	Conclusion.....	63

CHAPITRE III DEVELOPPEMENT D'UN BANC D'INTERACTION LASER-MATIERE 65

A.	Introduction	65
B.	Définition du seuil d'endommagement et procédure de test	65
1.	Approche statistique	66
1.1.	Procédure 1on1	66
1.2.	Procédure Son1	67
1.3.	Procédure Ron1	67
2.	Approche globale : Procédure Raster Scan	68
C.	Dispositif expérimental (banc, source laser, contrôle/commande).....	69
1.	Présentation du banc	69
2.	Détection des dommages.....	70
3.	Caractérisation de la source laser	71
3.1.	Spécifications principales	72
3.2.	Stabilité en énergie.....	72
3.3.	Détermination du profil temporel	73
3.4.	Détermination du profil spatial et de la surface effective.....	74
4.	Incertitude sur la mesure de la fluence.....	76
5.	Evaluation de l'autofocalisation	77

D.	Etude du déterminisme	78
E.	Conclusion	83
CHAPITRE IV ETUDE DE LA TENUE AU FLUX DES OXYDES		84
A.	Introduction	84
B.	Elaboration des couches minces et caractérisation	85
1.	Fabrication.....	85
2.	Caractérisation	88
2.1.	Indice de réfraction et épaisseur déposée	88
2.2.	Rugosité.....	88
2.3.	Cristallinité.....	88
2.4.	Morphologies	88
2.5.	Champ électrique	89
3.	Détermination de la largeur de bande interdite	90
C.	Etude comparative de différents oxydes	97
1.	Couches réalisées par évaporation assistée par faisceau d'ions.....	97
1.1.	Seuils d'endommagement.....	97
1.2.	Morphologies	98
2.	Couches réalisées par pulvérisation ionique.....	102
2.1.	Seuils d'endommagement.....	102
2.2.	Morphologies	102
3.	Epaisseur	104
3.1.	Caractérisation	104
3.2.	Seuils d'endommagement.....	106
3.3.	Morphologies	106
4.	Comparaison entre matériaux et discussion	108
D.	Etude spécifique des couches HfO_2.....	111
1.1.	Rugosité.....	112
1.2.	Cristallinité.....	112
1.3.	Propriétés optiques et électroniques	113
2.	Procédure de test.....	113
3.	Seuil d'endommagement	114
4.	Morphologies	115
5.	Interprétation.....	117
E.	Conclusion	119
CHAPITRE V ETUDE DE LA TENUE AU FLUX DES MIXTURES D'OXYDES		121

A.	Introduction	121
B.	Préparation des échantillons	122
C.	Caractérisation non-destructive	123
1.	Echantillons $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$	123
1.1.	Mesures spectrophotométriques	123
1.2.	Analyse structurale	124
2.	Echantillons $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	125
3.	Bilan.....	126
D.	Résistances au flux laser	127
1.	Seuil d'endommagement	127
2.	Morphologies	128
E.	Discussion.....	133
1.	Seuil en fonction de la largeur de bande interdite.....	133
2.	Seuil en fonction de l'indice de réfraction	134
F.	Conclusion	135
CONCLUSION GÉNÉRALE		137
BIBLIOGRAPHIE		139
 ANNEXE A. ANALYSE DE FOURIER DES IMPULSIONS FEMTOSECONDE ET SYSTEMES CPA 157		
ANNEXE B. MESURE ULTRA-RESOLUE DE L'ENERGIE PAR CAMERA CCD.....		161
ANNEXE C. MODELES DE DISPERSION		167
A.	Relation de Kramers-Kronig.....	167
B.	Le modèle de Forouhi-Bloomer (FBM).....	167
C.	Le modèle de Drude modifié (MDM)	168
D.	Le modèle de Tauc-Lorentz (TL)	169
ANNEXE D. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....		171
A.	Banc de test nanoseconde (IF)	171

B.	Banc de test picoseconde (VULRC).....	171
C.	Banc de test subpicoseconde (VULRC)	172
D.	Banc de test femtoseconde (VULRC).....	173
ANNEXE E. STRUCTURES PERIODIQUES		177

Introduction générale

Les lasers à courtes durées d'impulsion ont connu une croissance rapide tant en capacité qu'en terme d'applications depuis l'avènement des systèmes CPA (Chirped Pulse Amplification). Initialement motivé par la recherche fondamentale, le développement des lasers femtoseconde est aujourd'hui relié à de nombreuses applications métrologiques industrielles et médicales. En permettant d'agir de manière contrôlée sur la matière à l'échelle nanométrique et en ouvrant la possibilité d'étudier temporellement des processus brefs avec une résolution femtoseconde, les lasers ultra courts ont fourni à la physique, à la chimie et à la biologie des outils de recherche à la puissance inattendue. Ces sources sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'usinage de haute précision, les communications, la recherche fondamentale en physique des particules, l'étude de phénomènes ultrarapides et la microscopie non linéaire.[1-7]

Générer et manipuler de telles impulsions exige de contrôler l'étalement temporel ainsi que les distorsions spectrales qui peuvent survenir lors de leur propagation. Ceci requiert des traitements optiques multicouches et des composants spécifiques. L'évolution rapide de la technologie laser femtoseconde pose d'énormes défis technologiques sur les composants couches minces. La capacité de résistance au flux de ces composants face à des puissances crête de plus en plus élevées constitue un verrou technologique pour l'obtention de systèmes laser à haute puissance. Par conséquent l'étude de l'endommagement laser constitue un véritable enjeu dans ce domaine.

L'endommagement de matériaux diélectriques est le résultat de processus complexes impliquant l'absorption linéaire et non linéaire ainsi que des effets thermiques et mécaniques. [8, 9] A l'échelle femtoseconde, seuls les processus électroniques sont sollicités par le champ électrique et contribuent à l'absorption de l'énergie provenant de l'impulsion laser. De plus l'absorption a lieu à une échelle de temps très courte comparée au temps de transfert de la chaleur. Il est alors possible de découpler et de traiter séparément les mécanismes d'absorption, de transfert de l'énergie à la structure et la dégradation physique du composant. Différentes études sur l'endommagement femtoseconde de couches minces optiques ont été effectuées. [10-14] La plupart d'entre elles ont été conduites à 800nm. En effet en raison de son émission à large bande et de sa capacité à produire des impulsions très courtes, le laser titane-saphir TiSa, avec sa longueur d'onde centrale près de 800nm, est la source laser femtoseconde la plus populaire. Cependant une nouvelle génération de lasers femtoseconde se développe depuis plusieurs années. Basés sur un milieu à gain dopé Ytterbium, ces nouveaux lasers peuvent être pompés par diodes et constituent une solution compacte et faible coût, capable de générer des énergies de sortie supérieures à celles obtenues avec des lasers conventionnels TiSa [15, 16]. Les longueurs d'onde typiques de ces lasers sont situées entre 1030 et 1050 nm.

Des études ont été effectuées sur substrat de silice [17] et sur composants multicouches [18-20] près de ces longueurs d'onde, mais d'une manière générale les matériaux en couches minces sous impulsions femtoseconde demeurent encore peu étudiés.

En outre, plusieurs lasers à haute puissance sont en développement. Par exemple, un laser Petawatt appelé PETAL [21], première étape dans le projet HiPER [22], est en cours de développement dans la Ligne d'Intégration Laser à Bordeaux (LIL), prototype du futur Laser Mégajoule. Il est conçu pour fournir des impulsions de plus de 7 pétawatts pour une durée d'impulsion de 500 fs à la longueur d'onde de 1053 nm et est dédié à la recherche fondamentale dans les domaines de la physique à haute densité d'énergie et ultra haute intensité. D'autres importants projets peuvent être cités comme ELI [23] pour le développement de sources ultracourtes de particules et de rayonnements intenses pour les sciences fondamentales et appliquées, où encore les projets FIREX [24] et OMEGA EP [25] ... La résistance des composants couches minces et des réseaux de compression soumis à des impulsions ultracourtes de l'ordre du petawatt est l'un des points limitants dans le développement de ces installations.

L'étude de l'endommagement à ces longueurs d'onde et durées d'impulsion présente donc un grand intérêt, tout comme le développement d'outils spécifiques à cette fin.

Malgré des caractéristiques communes au matériau massif, l'endommagement des couches minces diélectriques possède des particularités propres qu'il convient d'étudier. Les propriétés optiques, mécaniques, thermiques et électroniques spécifiques peuvent affecter la résistance sous flux laser de composants optiques utilisant ces matériaux. Une étude menée au sein de l'Institut Fresnel a permis de démontrer une forte dépendance du seuil d'endommagement avec les paramètres de dépôt en régime nanoseconde. [26] Une investigation dans le domaine femtoseconde est donc nécessaire. Les rares études portant sur des couches n'ont été menées que pour une seule technique de dépôt. La généralisation à l'ensemble des couches minces diélectriques des conclusions obtenues peut être remise en question si une telle dépendance est avérée. Des travaux supplémentaires sont enfin nécessaires afin d'actualiser l'influence de paramètres physiques variés tels que l'épaisseur déposée ou encore la nature du matériau employé sur la tenue au flux.

Parmi les différentes voies possibles dans l'amélioration de la tenue au flux des couches minces optiques, les mixtures représentent aujourd'hui une solution particulièrement intéressante. En effet ces nouveaux matériaux possèdent des propriétés électroniques (ex : la largeur de bande interdite), optiques (ex : indice de réfraction) et thermomécaniques ajustables en fonction des proportions de chaque composé pur le constituant. Grâce à cela, il est possible d'améliorer le seuil d'endommagement [27], tout en réduisant les pertes optiques et les contraintes internes. Leur comportement sous flux laser femtoseconde est cependant peu connu. Une investigation est donc nécessaire.

Le chapitre 1 est consacré à la description de la propagation d'une impulsion femtoseconde au sein d'un milieu diélectrique. Les différents mécanismes intervenant dans le processus d'endommagement en régime ultracourt seront ensuite abordés. Pour finir, ce chapitre sera complété par une étude bibliographique des travaux menés par la communauté scientifique à ce jour.

Le chapitre 2 sera consacré au modèle dynamique développé pour les couches minces optiques. L'intérêt de cette démarche ainsi que les approximations et modèles qui ont été choisis seront abordés au cours de ce chapitre.

Le chapitre 3 se concentre sur la métrologie de l'endommagement laser. Les procédures expérimentales utilisées lors des mesures de tenue au flux seront détaillées. Ce chapitre s'accompagne d'une description complète de la source laser employée ainsi que d'une évaluation de l'erreur sur la mesure du seuil d'endommagement. Enfin le caractère déterministe de l'endommagement laser des couches minces optiques en régime femtoseconde sera évalué et comparé à celui du substrat nu.

Le chapitre 4 est consacré à l'endommagement de couches minces réalisées à partir d'oxydes purs. La dépendance du seuil avec l'épaisseur déposée, ainsi que le matériau employé, ont fait l'objet d'investigations. Un impact fort de ces différents paramètres a été démontré. Une étude a également été menée sur l'impact de la technique de dépôt sur le seuil d'endommagement de monocouches HfO_2 . Le modèle développé au chapitre 3 est employé avec succès pour interpréter les résultats obtenus.

Enfin, dans le chapitre 5, la toute première étude exhaustive sur la tenue au flux de différentes mixtures sera présentée. Nous verrons que ces matériaux présentent un comportement plus complexe que les oxydes purs, mais offrent la possibilité d'améliorer la tenue au flux.

Chapitre I

Interaction laser-matière en régime ultra-court

A. Introduction

De par leur très faible durée et leur large spectre, les impulsions femtoseconde diffèrent très largement des impulsions picosecondes ou nanosecondes. Leurs avantages ont contribué à l'utilisation des lasers femtosecondes dans de nombreux domaines (recherche, industrie, médical ...). L'interaction de ces courtes impulsions avec la matière présente une complexité accrue. La largeur temporelle des impulsions femtoseconde peut par exemple changer lors de leur propagation dans un milieu diélectrique, on parle alors de dispersion. De plus, malgré une faible énergie, la puissance crête et l'intensité électromagnétique de telles impulsions peuvent atteindre des valeurs extrêmement élevées. Lorsque le matériau est éclairé avec ce type d'impulsion, la réponse du matériau peut devenir non linéaire, conduisant par exemple à l'autofocalisation du faisceau. Une parfaite connaissance de leurs propriétés de propagation est donc nécessaire. Ceci est d'autant plus valable lors de l'étude de l'endommagement laser, où un mauvais contrôle de la source laser peut conduire à des résultats erronés.

Dans ce chapitre nous rappelons les principes de bases de la physique linéaire et non linéaire qui gouvernent le comportement d'impulsions femtoseconde dans les milieux diélectriques. Après examen de ces différents effets nous nous intéresserons aux mécanismes de base qui conduisent à l'absorption de l'énergie et à l'endommagement du matériau. Nous en profiterons pour dresser une liste non exhaustive des différentes modélisations employées par la communauté scientifique pour décrire ces phénomènes.

Pour finir nous présenterons un état de l'art des études menées sur l'endommagement laser en régime femtoseconde. Nous nous intéresserons plus particulièrement au cas des couches minces optiques.

B. Propagation d'une impulsion courte dans un milieu diélectrique

1. Propagation linéaire dans un milieu transparent

Un matériau est appelé diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Par conséquent aucun courant électrique ne peut y circuler, il se comporte donc comme un isolant. Il existe une grande variété de matériaux diélectriques. Parmi eux on peut citer les verres, les céramiques, la plupart des plastiques ou encore l'air. Du fait de leurs propriétés ils sont employés dans de nombreux domaines, notamment en électronique [28] ou bien en optique pour la réalisation de divers composants. [29] L'impossibilité à conduire le courant n'entraîne pas une absence de propriétés électriques remarquables. En effet sous l'action d'un champ extérieur les charges positives et négatives au sein du matériau peuvent se déplacer par rapport à leurs positions d'équilibre, créant ainsi un dipôle. L'interaction entre l'ensemble des dipôles et le champ électrique se traduit par la création d'une polarisation [30] \mathbf{P} que l'on exprime dans un milieu linéaire par la relation constitutive suivante:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad \text{Eq. 1}$$

Où \mathbf{E} est le vecteur champ électrique, \mathbf{P} la polarisation, ε_0 la permittivité du vide, \mathbf{r} le vecteur position et $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité diélectrique du matériau.

La propagation d'une onde électromagnétique dans un tel milieu est gouvernée par les équations de Maxwell.[31] En combinant celles-ci avec l'équation constitutive on obtient l'équation de propagation du champ électrique suivante :

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) \quad \text{Eq. 2}$$

Où c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Pour un milieu isotrope, la susceptibilité est une quantité scalaire et l'équation d'onde peut être simplifiée :

$$\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = 0 \quad \text{Eq. 3}$$

Où n_0 est l'indice de réfraction, donné par l'équation :

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)} = \varepsilon_r \quad \text{Eq. 4}$$

Avec ε_r correspondant à la permittivité diélectrique relative. L'équation Eq. 3 décrit la propagation du champ électrique dans un milieu linéaire et transparent d'indice constant dans l'espace et le temps.

Les solutions possibles sont des ondes monochromatiques se propageant à vitesse constante v telle que :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, t) e^{i\varphi(\mathbf{r}, t)} ; v = \frac{c}{n_0} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad \text{Eq. 5}$$

Où \mathbf{E}_0 et $\varphi(\mathbf{r}, t) = \mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_0 t + \varphi_0$ sont l'amplitude et la phase de l'onde, ϵ_r correspondant à la permittivité relative, ω_0 étant la pulsation optique, φ_0 la phase à l'origine et \mathbf{k} le vecteur d'onde.

L'équation 5 permet de décrire de manière générale la propagation d'une onde monochromatique dans un milieu linéaire diélectrique. Pour une impulsion ultracourte il n'est plus possible de parler de monochromaticité. En effet, de manière analogue à une relation d'incertitude, il existe une relation entre les largeurs spectrales et temporelles, elle s'exprime [32] :

$$\Delta t \Delta \omega \geq \frac{1}{2} \quad \text{Eq. 6}$$

Cette relation indique que plus la durée de l'impulsion est courte plus son spectre est large. Afin d'illustrer ce propos considérons le modèle suivant plus général :

$$\Delta t \Delta \nu = K \quad \text{Eq. 7}$$

Où K représente la valeur minimale du produit. Considérons une impulsion temporellement gaussienne de durée 10fs avec $K = 0.441$. [32] La largeur spectrale minimale $\Delta \nu$ de cette impulsion est donc de $4,13 \cdot 10^{13}$ Hz. Si la fréquence centrale de cette impulsion est telle que $\nu_0 = 4.84 \cdot 10^{14}$ Hz ($\lambda_0 \approx 620$ nm), alors la largeur spectrale relative vaut $\Delta \nu / \nu_0 \approx 0,1$. Comme $|\Delta \nu / \nu_0| = |\Delta \lambda / \lambda_0|$ l'extension en longueur d'onde de cette impulsion est de 62 nm, couvrant ainsi 15 % du domaine visible. En prenant en compte les ailes du spectre, une impulsion de 10fs couvre la majorité du visible. Une impulsion femtoseconde possède donc un spectre large, composé d'un grand nombre de modes oscillant en phase. Par ailleurs une impulsion ultracourte ne contient que très peu d'oscillations du champ électrique, comme l'illustre la **Figure I-1**, rendant ainsi la définition d'une fréquence centrale difficile. On se trouve donc dans un régime radicalement différent de celui des sources lasers monochromatiques.

Afin de tenir compte de l'étendue spectrale d'une impulsion femtoseconde l'utilisation de l'analyse de Fourier est nécessaire. Elle permet d'expliquer le phénomène de dispersion responsable de l'étirement d'une impulsion ainsi que le principe de fonctionnement des systèmes CPA (Chirped Pulse Amplification). [33] En effet lors de la propagation d'une impulsion dans un milieu dispersif les composantes spectrales possédant une grande vitesse de groupe vont prendre de l'avance sur les composantes spectrales de plus faible vitesse. La conséquence de ceci est un allongement de la durée de l'impulsion lors de sa propagation. L'impulsion acquiert un glissement de fréquence linéaire ou GFL (ou chirp, mot anglais désignant le gazouillis d'un oiseau), proportionnel à la distance parcourue. On se reportera à l'annexe A pour plus de détails.

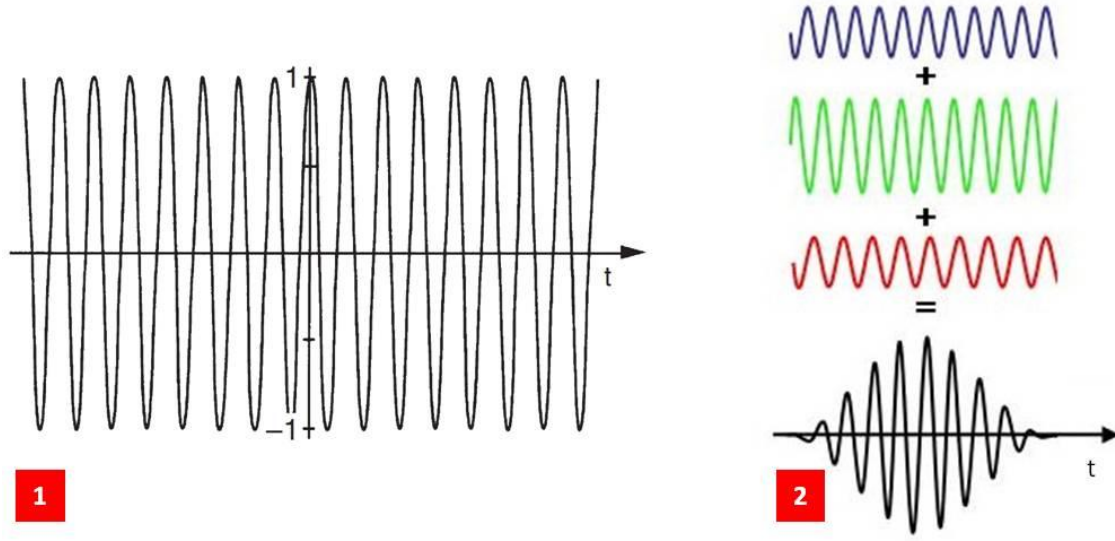


Figure I-1: Représentation temporelle (1) d'une impulsion continue (2) d'une impulsion femtoseconde [32, 34].

2. Propagation non linéaire (par effet Kerr optique)

Lorsque l'intensité du laser devient trop importante, l'approximation linéaire de l'équation Eq. 1 n'est plus valide [35-37].

La polarisation peut s'exprimer dès lors en une série de puissances du champ E :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \right] \quad \text{Eq. 8}$$

Dans le cas d'un matériau amorphe et isotrope, la nonlinéarité principale est l'effet non linéaire du troisième ordre ou de type Kerr. Le terme d'ordre 2 du tenseur de susceptibilité ainsi que les termes d'ordre supérieur à 3 peuvent être éliminés. \mathbf{P} et \mathbf{E} sont parallèles et peuvent être remplacés par des valeurs scalaires. L'expression 16 se simplifie telle que :

$$P = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E|^2 \right] E \quad \text{Eq. 9}$$

En suivant la même démarche que pour l'équation Eq. 3 on obtient :

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E|^2} \quad \text{Eq. 10}$$

En considérant que $\chi^{(3)}$ est petit devant $\chi^{(1)}$ et en utilisant l'intensité électromagnétique I , on obtient :

$$n \approx n_0 + n_2 I \quad \text{Eq. 11}$$

Où l'intensité I en fonction du champ électrique :

$$I = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_0 |E|^2 \quad \text{Eq. 12}$$

Et l'indice non linéaire n_2 :

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4\varepsilon_0 c n_0^2} \quad \text{Eq. 13}$$

La présence de cet indice non linéaire donne naissance à de nombreux phénomènes qui vont modifier la propagation de l'impulsion femtoseconde.

2.1. Manifestation spectrale : Automodulation de phase

Compte tenu de cette expression de l'indice optique, l'impulsion va acquérir une phase temporelle Φ lors de sa propagation :

$$\Phi(t, z) = \Phi_0 + k \cdot z \approx \Phi_0 + n_0 k_0 \cdot z + n_2 k_0 \cdot z \cdot I(t, 0) \quad \text{Eq. 14}$$

La dépendance de la phase temporelle avec l'intensité implique une modification continue de la fréquence instantanée :

$$\omega_i(t) = \frac{\partial \Phi}{\partial t} \approx \omega_0 - n_2 k_0 \cdot L \frac{\partial I(t)}{\partial t} \quad \text{Eq. 15}$$

Les nouvelles fréquences ainsi générées dans le spectre vont donc dépendre de l'intensité. Lors de la traversée la fréquence instantanée va être décalée vers le rouge (bleu) sur le front montant (descendant) de l'impulsion où la dérivée de l'intensité est positive (négative), illustré en **Figure I-2**. Ce phénomène est appelé automodulation de phase (SPM pour self phase modulation). Lorsque la SPM agit, le spectre de l'impulsion peut être élargi (principe à la base des sources supercontinuum [38]), comprimé ou demeurer intact, ce qui dépend principalement de la nature du GFL[36, 39].

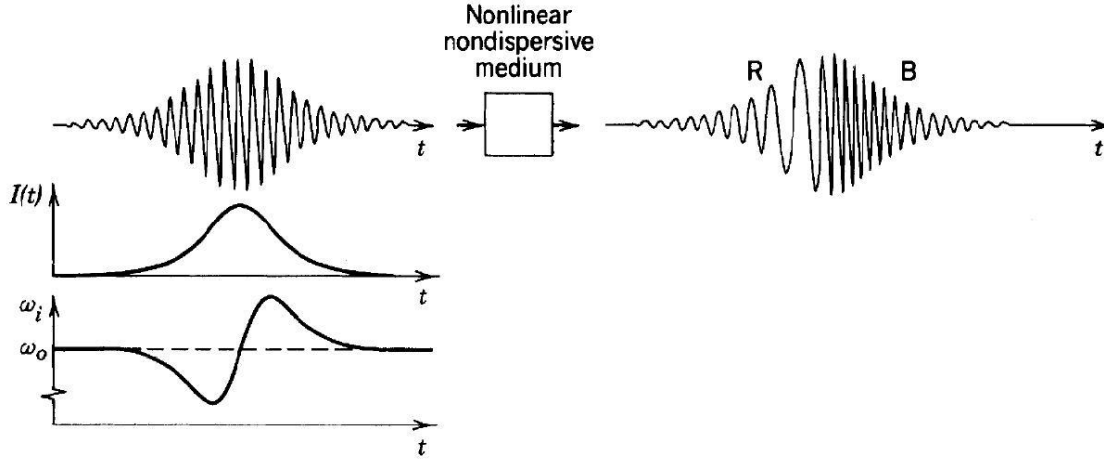


Figure I-2: Dans un milieu non linéaire, l'automodulation de phase introduit un décalage de fréquence négatif dans la moitié de l'impulsion (notée R) et un changement de fréquence positif dans la moitié arrière (notée B). Le spectre de l'impulsion est élargi, mais sa forme temporelle n'est pas modifiée. [36]

Il est possible selon certaines conditions de compenser l'effet de la dispersion et celui de la SPM afin de propager une impulsion sans déformation spectrale ou temporelle. De telles impulsions, appelées solitons, font l'objet de nombreuses recherches [40].

2.2. Manifestation spatiale : Autofocalisation

En considérant un profil spatial gaussien on peut exprimer l'indice optique en fonction du rayon r :

$$\begin{aligned} n(r) &= n_0 + n_2 I_0 \exp(-2r^2/\omega_0^2) \\ &\approx n_0 + n_2 I_0 (1 - 2r^2/\omega_0^2) \text{ au centre} \end{aligned} \quad \text{Eq. 16}$$

La phase spatiale associée étant égale à :

$$\begin{aligned} \Phi(r) &\approx \Phi_0 + n_0 k \cdot L - n_2 k \cdot L \cdot I_0 (1 - 2r^2/\omega_0^2) \\ &\approx \text{constante} - 2n_2 k \cdot L \cdot I_0 (r^2/\omega_0^2) \end{aligned} \quad \text{Eq. 17}$$

L étant la longueur du milieu non linéaire. Pour un grand nombre de matériaux n_2 est positif, les variations spatiales de l'intensité vont donc entraîner une variation spatiale de l'indice. Il s'ensuit la création d'un gradient radial d'indice de réfraction, équivalent à une lentille, dont la focale dépend de l'intensité[38]. Le faisceau va donc être focalisé, son intensité va alors augmenter, provoquant par rétroaction le raccourcissement de la distance focale, etc., jusqu'à l'effondrement du faisceau sur lui-même. Il s'agit du phénomène d'autofocalisation.

On montre que l'autofocalisation se produit lorsque la puissance du faisceau incident dépasse la puissance critique définie par [41] :

$$P_c = 0,273 \cdot \frac{\pi(1,22\lambda)^2}{8n_0n_2} \quad \text{Eq. 18}$$

Si l'intensité du faisceau est suffisamment importante (10^{13} à 10^{14} W/cm²), un plasma d'électrons peut se former par le biais de processus d'ionisation non linéaires. La densité électronique va alors contribuer négativement à l'indice non linéaire, provoquant la défocalisation du faisceau. Selon certaines conditions l'autofocalisation et l'effet du plasma peuvent se compenser et conduire à la formation de structures stables appelées filaments[42].

A la lumière de ce chapitre, on constate que les impulsions femtoseconde, du fait de leur intensité très élevée, favorisent de multiples effets nonlinéaires. Une grande prudence dans la manipulation de telles impulsions est donc nécessaire, de même concernant l'interprétation des expériences d'endommagement laser.

C. Processus d'excitations électroniques

Les chapitres suivants ont pour objectif de décrire les différents processus d'excitation et de relaxation électronique qui sont au cœur de l'interaction laser matière en régime femtoseconde. Pour de plus amples informations j'invite le lecteur à consulter les références suivantes, dont s'inspire très largement ce résumé.[9, 30, 43-56]

1. Structure électronique et absorption linéaire

Avant de poursuivre cette étude rappelons certaines généralités de physique du solide sur lesquelles nous nous appuierons. Les différents états possibles des électrons dans un cristal sont obtenus à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger en présence du potentiel cristallin périodique. Les solutions de l'équation de Schrödinger sont des fonctions de Bloch telles qu'il existe un vecteur k permettant d'écrire [30] :

$$\Psi_k(r) = u_k(r) \cdot \exp(ik \cdot r) \quad \text{Eq. 19}$$

Où $u_k(r)$ est une fonction périodique de même périodicité que le réseau cristallin. L'ensemble de ces solutions est décrit par la relation de dispersion $E(k)$ et se présente sous la forme d'une structure de bandes (**Figure I-3**). Celle-ci est constituée d'une alternance de bandes d'énergies permises séparées par des bandes interdites pour lesquelles il n'existe aucune orbitale électronique.

Les propriétés de transport du solide vont dépendre essentiellement du remplissage de ces bandes d'énergie. La statistique de Fermi permet de décrire la répartition des électrons au sein du solide en fonction de la température. Le niveau de Fermi représente le plus haut niveau d'énergie occupé, pour une température de 0 K. Sa position détermine les propriétés électroniques. Si le niveau de Fermi se

située au cœur d'une bande d'énergie permise celle-ci va être partiellement remplie offrant ainsi un grand nombre d'états directement accessibles à l'électron. Un tel matériau est un métal et conduit l'électricité. Si le niveau de Fermi se situe à l'intérieur d'une bande interdite, la bande d'énergie inférieure, appelée bande de valence (BV), est complètement remplie. Les électrons présents dans cette bande ne peuvent pas atteindre la bande permise supérieure vide, dite bande de conduction (BC), en raison de la largeur de la bande interdite. Un tel matériau est un isolant, c'est le cas des matériaux diélectriques. Le semi-conducteur est un cas particulier d'isolant dont la largeur de bande interdite est faible ($< 3\text{eV}$).

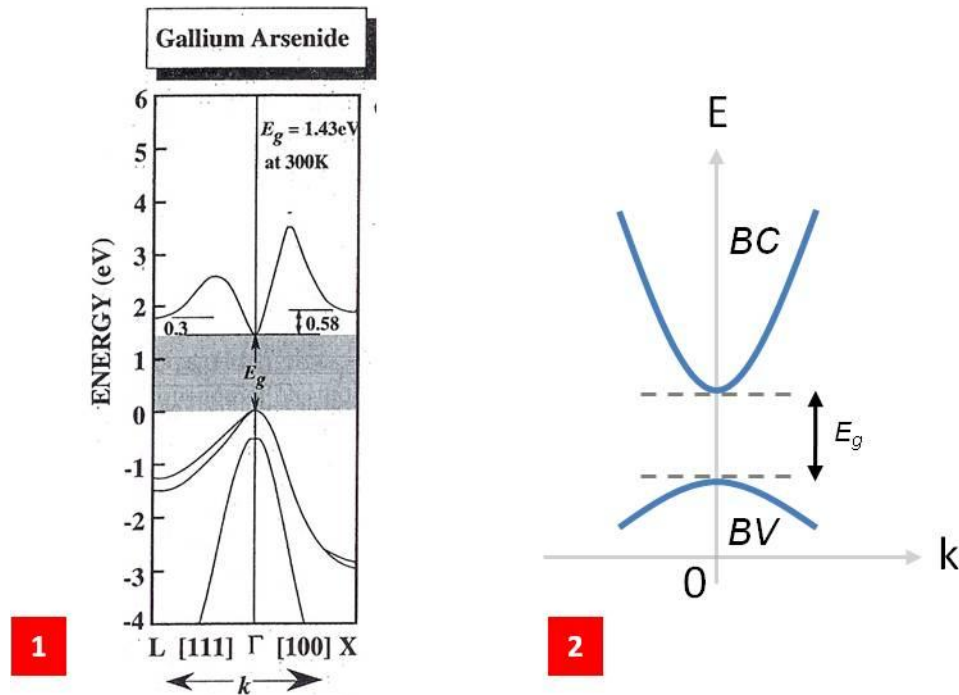


Figure I-3: Exemple de structure électronique (1) et représentation simplifiée (2). [57]

Revenons au cas du matériau diélectrique. Pour ce type de matériau le comportement général d'un électron lors d'une interaction laser matière est présenté en **Figure I-4**. Lorsque l'énergie d'un photon incident $E_p = h\nu$ est égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite E_g celui-ci peut être absorbé par le matériau. Cet apport d'énergie permet à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction, laissant derrière lui une lacune positive appelée trou. Les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence sont appelés porteurs libres.

Cette situation est instable. L'électron va redescendre sur un état libre du bas de la bande de conduction. La durée de cette relaxation intra-bande ou thermalisation, qui s'effectue par collision avec des phonons et d'autres électrons, est de l'ordre de la picoseconde.[45] La relaxation finale se produit lorsque l'électron réintègre la bande de valence avec émission ou non d'un photon. Le temps caractéristique pour réaliser cette transition, appelé également durée de vie de l'électron, est en général bien plus grand que le temps de thermalisation.

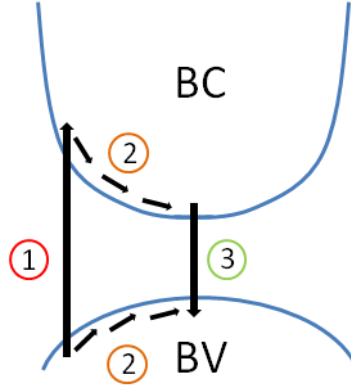


Figure I-4: Dynamique des processus électroniques (1) Absorption (2) Relaxation intra-bandes (3) Relaxation inter-bandes

2. Processus non linéaires

Dans le cas d'impulsions femtoseconde, les processus non linéaires prennent une grande importance. L'absorption linéaire du rayonnement incident ne peut se produire lorsque l'énergie du photon E_p est inférieure à la largeur de bande interdite du matériau E_g , cas dans lequel nos expériences se placent. Cependant, pour des intensités élevées obtenues lors d'une interaction laser matière en régime femtoseconde, des électrons peuvent être transférés de la bande de valence à la bande de conduction par des mécanismes d'excitation non linéaires. On distingue deux types de processus : la photoionisation non linéaire et l'ionisation par impact.

2.1. Photoionisation non linéaire et modèles associés (MPI et Tunnel)

La photoionisation correspond à l'excitation directe d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction par l'impulsion femtoseconde. Selon le matériau utilisé et les propriétés du champ incident deux processus de photoionisation entrent en jeu, l'ionisation multiphotonique (MPI multiphoton ionisation) et l'effet tunnel.[52] La théorie de la photoionisation développée par Keldysh en 1965 permet de traiter ces deux phénomènes à l'aide d'un seul et même formalisme.[58] Le paramètre de Keldysh γ est un indicateur du point de transition entre ces deux phénomènes, comme illustré sur la **Figure I-5**. Il dépend à la fois des propriétés du matériau (n_0, E_g , la masse de l'électron m) et du champ appliqué (ω_0, I) et est défini par l'équation :

$$\gamma = \frac{\omega_0}{e} \sqrt{\frac{m E_g c \epsilon_0 n_0}{2I}} \quad \text{Eq. 20}$$

Avec e la charge élémentaire de l'électron.

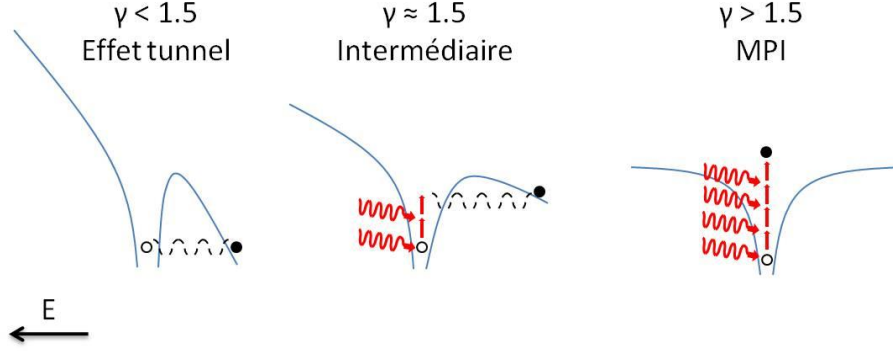


Figure I-5: Illustration des différents processus d'excitations non linéaires pour différentes valeurs du paramètre de Keldysh. L'inclinaison du potentiel est due au champ électrique externe dans la direction indiquée, causé par la lumière incidente. [50]

Il existe une certaine ambiguïté sur la valeur du paramètre m . En effet on trouve différentes définitions selon les auteurs. Pour certains il s'agit de la masse effective de l'électron, issue du modèle semi classique du transport dans un cristal.[59, 60] Lorsque l'on applique un champ l'électron peut se comporter comme une particule libre dont la masse est différente de celle dans le vide. Elle est définie telle que :

$$m_e^* = \hbar^2 \left[d^2 E(k) / dk^2 \right]^{-1} \quad \text{Eq. 21}$$

Avec \hbar la constante de Planck réduite. Elle contient l'effet global du potentiel cristallin sur l'électron et dépend fortement de la courbure de $E(k)$. Le trou possède lui aussi une masse effective.[48]

Une autre définition est celle de la masse réduite.[9, 61] Elle est issue du principe fondamental de la dynamique et traduit l'interaction entre deux corps (l'électron de masse m_e et le trou de masse m_t) telle que :

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_t} \quad \text{Eq. 22}$$

C'est cette définition qui est employée dans la théorie de Keldysh.[58] Une troisième possibilité consiste à remplacer dans la définition de la masse réduite les masses de l'électron et du trou par leurs masses effectives respectives, obtenant de ce fait la masse réduite effective m_r^* . [14, 62] Le paramètre m n'est donc pas bien défini. Pour la suite de cet exposé m sera appelé paramètre de masse, la pertinence des différentes définitions sera examinée au Chapitre II .

Selon la valeur de γ , le taux d'électrons produits par unité de volume via le processus de photoionisation $W_{PI}(I(t))$, peut être exprimé par différentes formulations :

➤ Pour un champ électrique fort et une grande longueur d'onde laser ($\gamma < 1,5$), la photoionisation se produit suivant l'effet tunnel. Le champ électrique extérieur abaisse la barrière de Coulomb qui lie un électron de valence à son atome parent. Si le champ est suffisamment intense, la

barrière de Coulomb est suffisamment abaissée pour autoriser l'électron à franchir la barrière de potentiel et devenir libre, comme illustré en **Figure I-5**.

D'après Keldysh $W_{PI}(I(t))$ peut être décrit par l'équation :

$$W_{PI}(I(t)) = \frac{2}{9\pi^2} \frac{E_g}{\hbar} \left(\frac{mE_g}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{e\hbar E}{m^{1/2} E_g^{3/2}} \right)^{5/2} \exp \left\{ -\frac{\pi}{2} \frac{m^{1/2} E_g^{3/2}}{e\hbar E} \left(1 - \frac{1}{8} \frac{m\omega_0^2 E_g}{e^2 E^2} \right) \right\} \quad \text{Eq. 23}$$

➤ Pour des longueurs d'onde courtes ($\gamma > 1,5$) (mais non suffisantes pour permettre l'absorption d'un unique photon) la photoionisation se produit par l'absorption simultanée de plusieurs photons par un électron, ou ionisation multiphotonique (MPI), présentée en **Figure I-5**. Celle-ci présente une forte dépendance avec l'intensité laser. Afin d'être transféré dans la bande de conduction un électron doit absorber suffisamment de photons de façon que le produit du nombre de photons par l'énergie du photon soit supérieur à la largeur de bande interdite du matériau. $W_{PI}(I(t))$ s'exprime alors :

$$W_{PI}(I(t)) = \frac{2}{9\pi} \omega_0 \left(\frac{m\omega_0}{\hbar} \right)^{3/2} \Phi \left[\left(2 \left[\frac{E_{eff}}{\hbar\omega_0} + 1 \right] - \frac{2E_{eff}}{\hbar\omega_0} \right)^{1/2} \right] \times \exp \left\{ 2 \left[\frac{E_{eff}}{\hbar\omega_0} + 1 \right] \left(1 - \frac{e^2 E^2}{4m\omega_0^2 E_g} \right) \right\} \left(\frac{e^2 E^2}{16m\omega_0^2 E_g} \right)^{E_{eff}/\hbar\omega_0 + 1} \quad \text{Eq. 24}$$

Avec

$$E_{eff} = E_g + \frac{e^2 E^2}{4m\omega_0^2} ; \Phi = \int_0^z \exp(y^2 - z^2) dy \quad \text{Eq. 25}$$

Avec $]Z[$ intégrale par partie de Z , Φ intégrale de Dawson. Une représentation plus simplifiée existe. Couramment employée elle s'écrit :

$$W_{PI}(I(t)) = \sigma_k I^k \quad \text{Eq. 26}$$

Où σ_k correspond au coefficient d'absorption multiphotonique à k photons dérivée de la formule de Keldysh dans l'approximation d'un champ faible. Il peut être défini comme [14]:

$$\sigma_k \approx \frac{\omega}{9\pi} \left(\frac{m\omega}{\hbar} \right)^{3/2} \left(\frac{e^2}{8\omega^2 mc\epsilon_0} \right)^k \frac{\exp(2k)}{(n_0 E_g)^k} \quad k = \text{mod}(E_g/\hbar\omega) \quad \text{Eq. 27}$$

➤ Le cas intermédiaire ($\gamma \approx 1,5$) nécessite de prendre en compte à la fois la MPI et l'effet tunnel. $W_{PI}(I(t))$ s'écrit par conséquent :

$$W_{PI}(I(t)) = \frac{2\omega_0}{9\pi} \left(\frac{\omega_0 m}{\hbar \sqrt{\Gamma}} \right)^{3/2} Q(\gamma, x) \exp \left(-\pi \frac{K(\sqrt{\Gamma}) - E(\sqrt{\Gamma})}{E(\sqrt{\zeta})} \right] x + 1[\quad \text{Eq. 28}$$

Avec

$$Q(\gamma, x) = \sqrt{\frac{\pi}{2K(\sqrt{\zeta})}} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \exp \left(-n\pi \frac{K(\sqrt{\Gamma}) - E(\sqrt{\Gamma})}{E(\sqrt{\zeta})} \right) \Phi(\sqrt{\eta(n+2\mu)}) \right\} \quad \text{Eq. 29}$$

$$\Gamma = \frac{\gamma^2}{\gamma^2 + 1} ; \zeta = \frac{1}{\gamma^2 + 1} \quad \text{Eq. 30}$$

$$x = \frac{2E_g}{\pi \hbar \omega_0 \sqrt{\Gamma}} E(\sqrt{\zeta}) ; \mu =]x + 1[- x ; \eta = \frac{\pi^2}{2K(\sqrt{\zeta})E(\sqrt{\zeta})} \quad \text{Eq. 31}$$

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - k^2 \sin^2(\phi)}} d\phi ; E(k) = \int_0^{\pi/2} \sqrt{1 - k^2 \sin^2(\phi)} d\phi \quad \text{Eq. 32}$$

Avec K et E intégrales elliptiques complètes.

Ce modèle est couramment employé par la communauté scientifique pour les études de l'endommagement laser en régime femtoseconde. Cependant certaines expériences en ont montré les limites. [63, 64] Lenzner et al ne sont pas parvenus à simuler convenablement l'évolution de l'endommagement en fonction de la durée de l'impulsion dans le cas simplifié de l'ionisation multiphotonique.[65] Le coefficient σ_k donnant les meilleurs résultats est plus faible que celui prédit par Keldysh et ce de plusieurs ordres de grandeur. Ce résultat pourrait être la conséquence d'une diminution du taux de MPI due au déphasage des électrons par effets collisionnels.[63] Stuart et al, au contraire, sont parvenus à simuler correctement leurs données.[19, 66] Cette ambiguïté a conduit au développement d'autres modèles, dérivant de celui de Keldysh.[46] Sudrie et al ont ainsi employé une valeur de σ_k différente de celle prédite par Keldysh pour l'équation Eq. 26.[61] Petrov et al ont développé quant à eux un modèle appelé « forest fire », qui stipule que les électrons présents dans la bande de conduction ne possèdent pas suffisamment d'énergie pour provoquer une ionisation par collision.[46] L'effet du champ électrique produit par les trous de la bande de valence, est supposé conduire à une amplification de la photoionisation, participant ainsi au mécanisme d'endommagement. Ce modèle est valable pour des impulsions très courtes et un champ intermédiaire.

Ces méthodes permettent de modéliser la contribution de l'ionisation multiphotonique au taux $W_{PI}(I(t))$. Concernant l'effet tunnel deux modèles communément employés peuvent être cités [46]: le modèle d'Ammosov et al. qui décrit l'ionisation des atomes, et le modèle de Perelomov et al. pour l'hydrogène atomique et qui se distingue du premier par l'intégration de la contribution du champ coulombien sur les électrons de la bande de conduction.

On constate à travers la **Figure I-6** que ces modèles conduisent à des taux $W_{PI}(I(t))$ différents, parfois surestimant ou sous-estimant les valeurs données par le modèle de Keldysh.

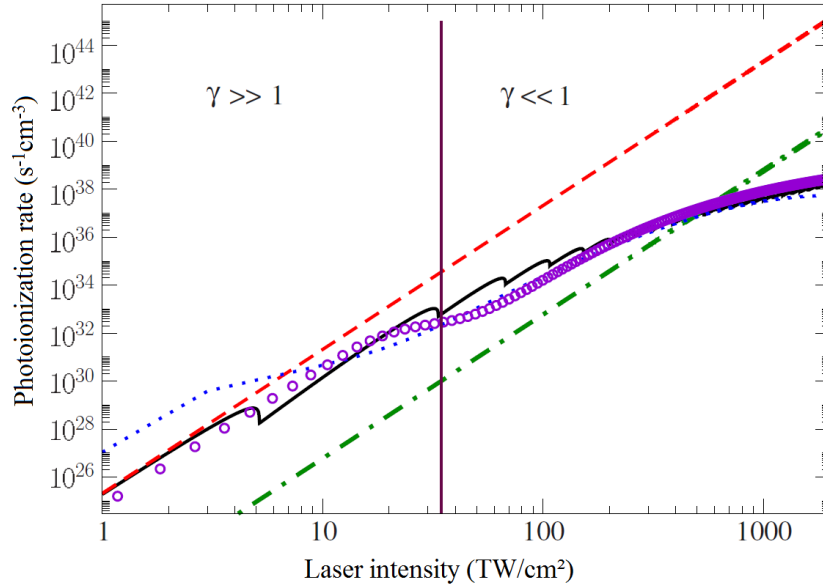


Figure I-6: Taux de photoionisation de la silice pour un tir laser à 800 nm, 28fs : modèle de Keldysh (noir), modèle de Sudrie et al (trait pointillé), modèle de Lenzner et al (trait-point), modèle de Petrov et al (pointillé) et modèle Perelomov et al (rond) [46]

2.2. Ionisation par avalanche

Une fois l'électron transféré dans la bande de conduction par l'un des deux mécanismes présentés précédemment celui-ci peut absorber séquentiellement plusieurs photons, se déplaçant ainsi vers des états énergétiques plus élevés. Il s'agit d'un processus d'inverse Bremsstrahlung. Le processus de Bremsstrahlung correspond à l'émission de photons du fait du freinage par les atomes du réseau des électrons libres de forte énergie. L'inverse Bremsstrahlung est quant à lui un processus d'accélération d'électrons libres par interaction avec les phonons et absorption séquentielle de plusieurs photons. Ce processus à trois corps est illustré à la **Figure I-7**. Après l'absorption séquentielle de n photons, où n est le plus petit nombre satisfaisant $n\hbar\omega > E_g$, l'électron se trouve dans un état excité de la bande de conduction.

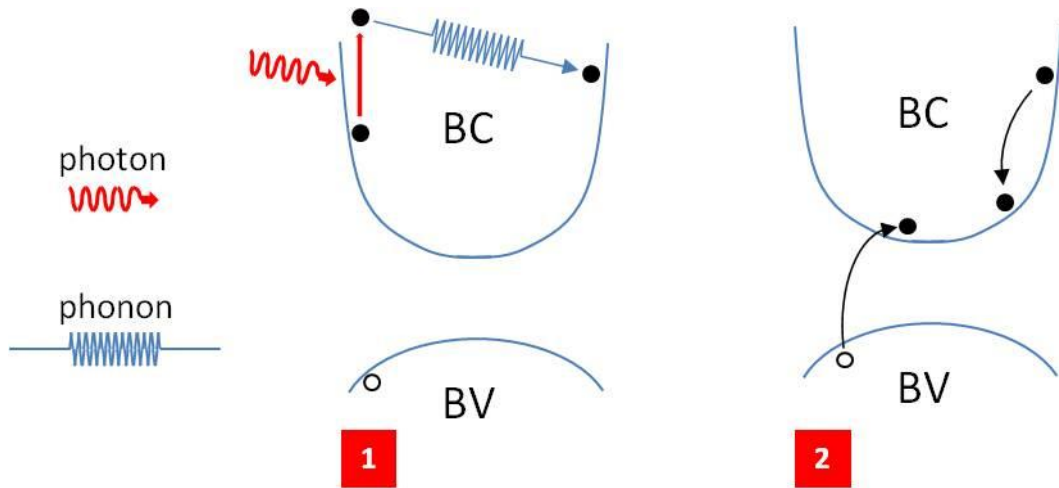


Figure I-7: (1) Absorption par inverse Bremsstrahlung (2) Ionisation par impact

L'électron peut alors ioniser par collision un atome en provoquant le passage d'un autre électron de la bande de valence à la bande de conduction, on parle alors d'ionisation par impact. Les deux électrons obtenus sont proches du minimum de la bande de conduction. Chacun d'entre eux peut alors absorber de l'énergie par inverse Bremsstrahlung et par la suite ioniser d'autres atomes. L'ionisation par avalanche correspond à l'augmentation catastrophique de l'ionisation par impact. Ce phénomène requiert quelques électrons dits « graines » initialement présents dans la bande de conduction du matériau. Ces électrons graines peuvent être fournis par une excitation d'origine thermique, par la présence d'impuretés ou de défauts, ou alors par MPI ou effet tunnel.

D'un point de vue général le taux d'électrons générés par avalanche W_{AV} peut être écrit tel que [47] :

$$W_{AV}(E) = \alpha_f(E) N(t) \quad \text{Eq. 33}$$

Où $\alpha_f(E)$ est le coefficient d'ionisation par impact et $N(t)$ représente la densité totale d'électrons présents dans la bande de conduction. La dépendance de ce coefficient avec le champ électrique est difficile à établir car α_f contient l'information de deux processus physiques (inverse Bremsstrahlung et ionisation par impact). De nombreuses approches ont été développées afin de parvenir à une description adaptée :

- Un modèle classique est celui du coefficient d'ionisation par impact de Keldysh [62]:

$$\alpha_f = a \left[(\varepsilon - \varepsilon_c) / \varepsilon_c \right]^2 \quad \text{Eq. 34}$$

Avec a une constante et ε l'énergie cinétique de l'électron.

Afin de conserver l'énergie et la quantité de mouvement, l'électron libre a besoin d'être porté à une énergie cinétique critique ε_c telle que :

$$\varepsilon_c = \frac{1+2\mu}{1+\mu} E_{eff} \approx 1,5.E_{eff} \quad \text{Eq. 35}$$

Où μ est le rapport des masses effectives de l'électron et du trou. L'approximation courante est de considérer ces deux masses égales, ce qui conduit au facteur 1,5. E_{eff} est définie par l'équation Eq. 25. Un nombre important de modèles dérivent de cette définition. Cependant il existe une grande diversité de constantes a et de définitions de ε_c .

➤ Aussi longtemps que le champ laser est présent, le coefficient d'ionisation par impact peut être calculé suivant le modèle :

$$\alpha_f = \eta I(t) \quad \text{Eq. 36}$$

Avec η qui s'exprime tel que:

$$\eta = \frac{\sigma}{E_g} \quad \text{Eq. 37}$$

$$\sigma = \frac{e^2}{c\varepsilon_0 n_0 m} \frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} ; \tau_c = \frac{16\pi\varepsilon_0^2 \sqrt{m \left(\frac{E_g}{10} \right)^3}}{\sqrt{2} e^4 N(t)} \quad \text{Eq. 38}$$

Avec σ la section efficace d'absorption, τ_c le temps de collision résultant. Ce modèle utilisé par Stuart et al. [19] repose sur une dépendance linéaire du coefficient d'ionisation par impact avec l'intensité laser. L'échauffement des électrons dans la bande de conduction est pris en compte en utilisant le modèle classique de Drude. Ce modèle repose par ailleurs sur l'approximation de double flux [19, 67] qui stipule qu'un électron de la bande de conduction ionise un atome par impact dès que son énergie le permet. Ce modèle suppose par ailleurs que la distribution d'énergie des électrons dans la bande de conduction ne change pas de forme lorsque la densité d'électrons croît. Cette approche est valable pour des énergies de photons suffisamment faibles par rapport à celle du band gap. [47]

➤ Thornber, au contraire, prédit un coefficient qui dépend de la racine carrée de l'intensité laser, avec une distribution non uniforme des électrons dans la bande de conduction [68] :

$$\alpha_f = \frac{v_s e E}{E_g} \exp \left\{ - \frac{E_l}{E(1 + E/E_{phonon}) + E_{kT}} \right\} ; E_{kT} = \frac{E_l kT}{E_g} \quad \text{Eq. 39}$$

Avec v_s la vitesse de dérive, E_l , E_{phonon} et E_{kT} sont les champs seuils pour que les porteurs dépassent les effets de décélération liés à la diffusion d'ionisation, à la diffusion de phonon optique et à la diffusion thermique respectivement. Ce modèle a été utilisé pour expliquer l'augmentation du seuil d'endommagement avec la diminution de la durée d'impulsion observée par Du et al. [64]

➤ Des modèles numériques plus sophistiqués ont été développés pour décrire l'évolution temporelle du gaz d'électrons dans la bande de conduction. Dans le modèle utilisé par Kaiser [62], par exemple, l'équation de taux électronique (qui sera abordée plus loin, cf. Eq. 50) a été remplacée par une description plus rigoureuse issue de la mécanique quantique.

Ici, la contribution de l'ionisation par impact au développement de la fonction de distribution dans l'équation de Boltzmann a été calculée à partir d'une intégrale de collision. Cette approche, qualifiée de modèle cinétique complet (full kinetic equation) implique un formalisme mathématique complexe, mais il permet de traiter l'absorption par inverse Bremsstrahlung et l'ionisation par impact séparément. Il considère également la dépendance énergétique de ces procédés. [61, 69]

➤ Plus récemment, un modèle utilisant de multiples équations de taux (multi rate equations ou MRE) a été présenté. [70] Le taux d'électrons créés par ionisation par impact W_{av} ne dépend plus de la densité totale d'électrons libres $N(t)$ mais de la densité d'électrons ayant atteint une énergie critique, nécessaire à l'obtention du phénomène d'ionisation par impact. Ce principe nécessite la discrétisation des différents niveaux d'énergie de l'électron dans la bande de conduction (cf. **Figure I-8**).

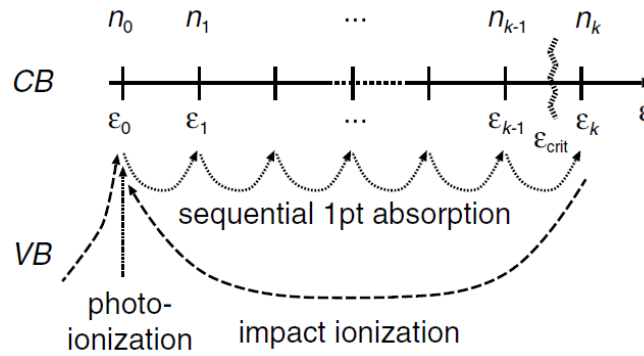


Figure I-8: Discretisation de la bande de conduction en j niveaux, n_j correspond à la densité d'électrons possédant une énergie ε_j . [70]

Ceci conduit à la résolution d'un système d'équations défini tel que :

$$\frac{dN_k}{dt} = W_{1pt}(\varepsilon_{k-1})N_{k-1} - \alpha N_k \quad \text{Eq. 40}$$

$$\frac{dN_{total}}{dt} = W_{pt}(E_L) + \alpha N_k \quad \text{Eq. 41}$$

$$k = \left\lceil \frac{\varepsilon_c}{h\nu} + 1 \right\rceil \quad ; \quad \varepsilon_c = \left(1 + \frac{m_r^*}{m_{rVB}} \right) \left(E_g + \frac{e^2 E_L^2}{4m_r^* \omega^2} \right) \quad \text{Eq. 42}$$

Où W_{1pt} représente la probabilité pour un électron dans la bande de conduction d'absorber un photon, N_k la densité d'électrons d'énergie ε_k , W_{pt} le taux d'électrons créés par photoionisation, α la

probabilité d'ionisation par impact, m_{rVB} la masse effective de l'électron dans la bande de valence. Ce système d'équations possède plusieurs solutions. Le paramètre t_{MRE} , appelé temps de transition, correspond à la frontière entre le régime non stationnaire ($t < t_{MRE}$) et le régime d'avalanche ($t > t_{MRE}$), dans lequel l'équation standard de taux électroniques est applicable. Il est défini comme :

$$t_{MRE} = \left[\left(\left| \sqrt[k]{2} \right| - 1 \right) W_{1pt} \right]^{-1} \quad \text{Eq. 43}$$

En régime d'avalanche, la solution du système d'équations correspond à un simple modèle d'avalanche tel que défini par l'équation Eq. 39, la densité totale d'électrons évoluant exponentiellement. En régime non stationnaire, le système d'équations doit être résolu numériquement.

Ce modèle a permis d'expliquer certaines tendances générales quant au comportement de la silice sous irradiation femtoseconde (notamment pour l'endommagement laser), ainsi que pour les semi-conducteurs. [71] Il ouvre la possibilité d'introduire dans une modélisation simple toute la complexité des mécanismes fondamentaux, dont certains sont encore actuellement négligés.[71] Il permet également d'établir une comparaison entre les différents modèles, comme illustré en **Figure I-9**.

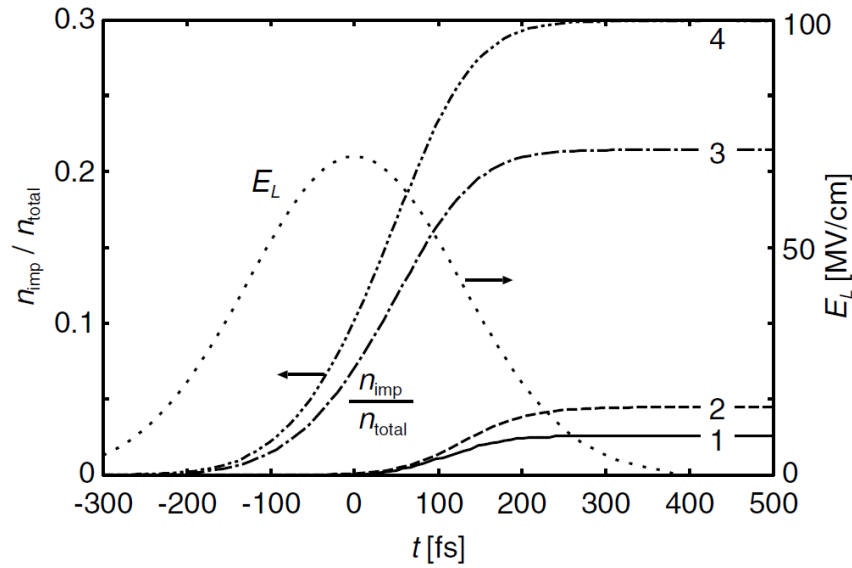


Figure I-9. Contribution de l'ionisation par impact n_{imp} sur la densité totale d'électrons n_{total} générée par une impulsion gaussienne de 300 fs et un champ électrique maximal $E_L=70$ mV/cm. Le calcul est effectué avec le modèle MRE (1), le modèle cinétique complet (2), l'équation standard de taux électroniques (3) ainsi qu'une approximation commune (4).[70]

D. Processus de relaxation

Dans le chapitre précédent nous avons vu de quelles manières les processus d'excitation conduisent à l'ionisation du matériau irradié et la création de porteurs libres. Le matériau tend ensuite vers l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre est atteint par le biais de différents processus. [43]

1. Thermalisation

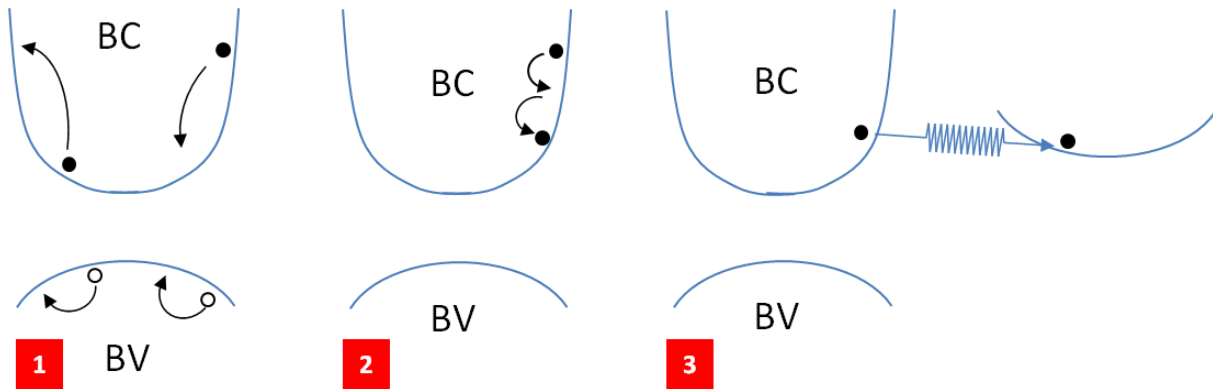


Figure I-10: Processus de thermalisation (1) Distribution des porteurs (2) Processus électron-électron (3) Processus électron-phonon

Après excitation, les électrons et les trous sont redistribués dans la bande de conduction ainsi que dans la bande de valence. Les électrons peuvent réduire leur énergie par diffusion électron-électron et diffusion électron phonon. Ces différents processus sont illustrés en **Figure I-10**. La diffusion électron-électron est un processus à deux corps qui ne change pas l'énergie totale de la population d'électrons ou le nombre de porteurs. Dans un processus de diffusion e-phonon, les porteurs perdent ou gagnent de l'énergie et de la quantité de mouvement par émission ou absorption d'un phonon, comme illustré en Figure I-11.[44] Les porteurs restent dans la même bande ou sont transférés vers une autre vallée. Ce processus peut conduire à l'annihilation d'un électron dans l'état k et d'un phonon de vecteur d'onde q , donnant ainsi naissance à un électron dans l'état $k+q$. Inversement un électron dans l'état $k+q$ peut disparaître donnant naissance à un électron dans l'état k et d'un phonon de vecteur d'onde q . Bien que cette diffusion ne change pas le nombre de porteurs, leur énergie diminue en raison de l'émission spontanée de phonons, ce qui transfère de l'énergie au réseau. Ce transfert d'énergie va donc conduire à l'échauffement du matériau. Les phonons émis transportent peu d'énergie, il faut donc de nombreux processus de diffusion avant que les porteurs et le réseau atteignent l'équilibre thermique. Le temps caractéristique de ce transfert d'énergie au réseau est de l'ordre de la picoseconde.

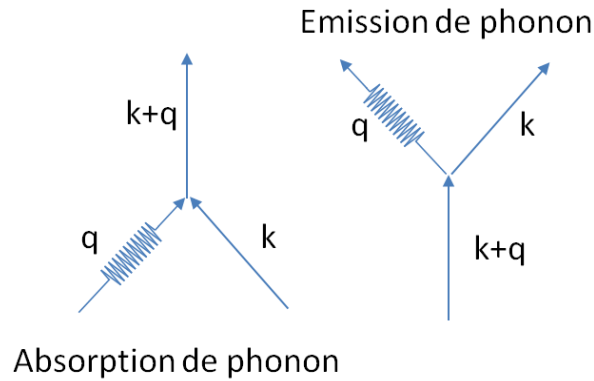


Figure I-11: Représentation schématique d'une collision électron-phonon.

2. Relaxation des porteurs libres

Une fois que les porteurs et le réseau sont en équilibre, le matériau est à une température bien définie. Bien que la distribution des porteurs possède la même température que le réseau, il y a un excès de porteurs libres par rapport à ceux de l'équilibre thermodynamique. Les porteurs en excès sont ensuite supprimés par recombinaison des électrons et des trous ou par diffusion hors de la région d'excitation.

2.1. Processus de recombinaison

Au cours de la recombinaison radiative, l'inverse du processus optique d'absorption, l'énergie des porteurs en excès est restituée sous la forme d'un photon (luminescence). Des processus de recombinaison non radiatifs incluant la recombinaison avec un défaut (piégeage) ou la surface (rupture de périodicité du cristal créant des états localisés dans la bande interdite, près de la bande de valence et de la bande de conduction) peuvent se produire.

Le piégeage des charges est une propriété caractéristique des isolants. Ce mécanisme peut être de nature extrinsèque (défauts du matériau), ou intrinsèque. [44] Le *piégeage extrinsèque* intervient par exemple lorsque le matériau comporte des impuretés possédant plusieurs états d'ionisation stables, le piégeage d'un électron abaissant alors l'état d'ionisation. D'autres cas de figure existent, on peut citer notamment l'exemple de la lacune d'oxygène dans Al_2O_3 , connue sous le nom de « centre F ». Il faut noter que le mécanisme de piégeage n'est pas exclusif de l'électron, de tels processus se produisant aussi pour un trou.

L'*autopiégeage* est un processus de nature très différente. Un porteur de charge peut spontanément se piéger dans un isolant. L'« Exciton auto-piéagé » (STE pour « self trapped exciton ») a été l'objet d'études particulièrement poussées [44], car on a pu montrer que l'existence dans un matériau de STE impliquait en général une forte sensibilité aux radiations ionisantes. La localisation d'un électron et d'un trou sur des sites voisins du réseau cristallin donne naissance à une distorsion du réseau qui stabilise le STE. Le STE est un intermédiaire entre l'excitation électronique et la création de défauts lacunaires.

Les travaux de Toyozawa ont permis d'établir une classification théorique des matériaux – isolants et semi-conducteurs selon le type de charges qui s'y autopiègent. Ces travaux montrent par ailleurs que ce sont les propriétés acoustiques et élastiques des matériaux qui apparaissent comme le facteur déterminant.[44]

Comme nous le verrons par la suite l'étude du piégeage des électrons s'avère particulièrement importante lorsqu'il s'agit de comprendre les processus d'endommagement en régime multistats.

La contribution de ces processus de relaxation à l'évolution de la densité totale d'électrons $N(t)$ peut être prise en compte par l'introduction d'un terme de relaxation W_{REL} qui peut être défini tel que [14] :

$$W_{REL} = \frac{N(t)}{\rho} \quad \text{Eq. 44}$$

Où ρ représente le temps de relaxation effectif.

2.2. Processus de diffusion

La diffusion de porteurs, due aux gradients de concentration, supprime les porteurs en excès de la région où ils ont été excités auparavant et donc, contrairement au processus de recombinaison, ne diminue pas globalement le nombre total de porteurs libres.

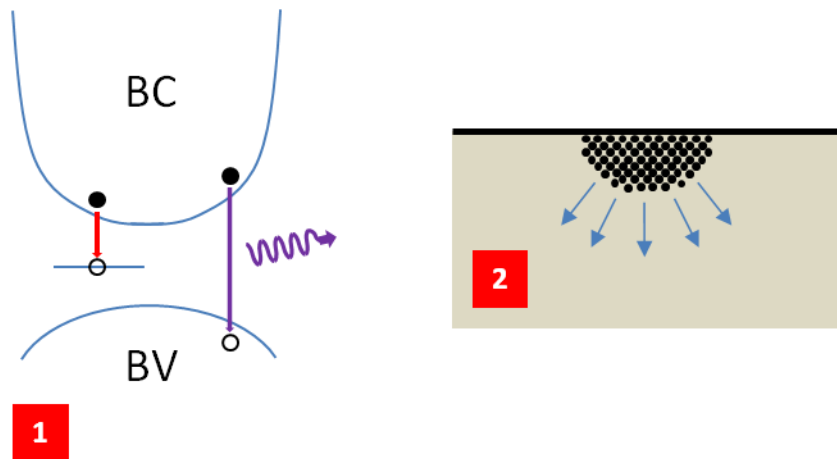


Figure I-12: (1) Relaxation par émission spontanée ou via un défaut (2) Diffusion des porteurs

E. Processus d'endommagement

1. Plasma, formation et caractéristiques

Les différents mécanismes d'excitation électronique que nous avons abordés précédemment conduisent à la formation d'un gaz constitué d'ions et d'électrons libres appelé plasma. Ce plasma est capable d'interagir à la fois avec l'impulsion laser et le matériau. Une fois le plasma formé, la densité d'électrons libres évolue par le biais des différents processus d'excitation et relaxation.

En régime femtoseconde l'absorption de l'énergie de l'impulsion par le matériau conduit à une augmentation rapide du nombre d'électrons libres. La progression de cette densité d'électrons s'effectue plus vite que les pertes via les différents mécanismes de relaxation. Un plasma dense et peu détendu se forme alors. La densité de celui-ci va croître au cours de l'interaction jusqu'à atteindre une densité critique. Une telle densité électronique peut fortement affecter la fonction diélectrique du matériau sous irradiation.[72, 73]

A partir du modèle de Drude du gaz d'électron libre il est possible d'établir la dépendance entre indice de réfraction et densité électronique telle que [74] :

$$\tilde{n}(N) = \sqrt{n_0^2 - \frac{Ne^2}{m_e^* \epsilon_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\omega/\tau_D)}} \quad \text{Eq. 45}$$

Avec τ_D le temps de relaxation de Drude. Cette relation peut être réécrite de la manière suivante :

$$\tilde{n}(N) = \sqrt{n_0^2 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega/\tau_D)} \right)} \quad \text{Eq. 46}$$

Où ω_p est appelée fréquence du plasma et est définie telle que :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{n_0^2 \epsilon_0 m_e^*}} \quad \text{Eq. 47}$$

Afin d'illustrer cette relation, la variation de l'indice de réfraction complexe d'une monocouche d'HfO₂ en fonction de la densité électronique est représentée sur la **Figure I-13**.

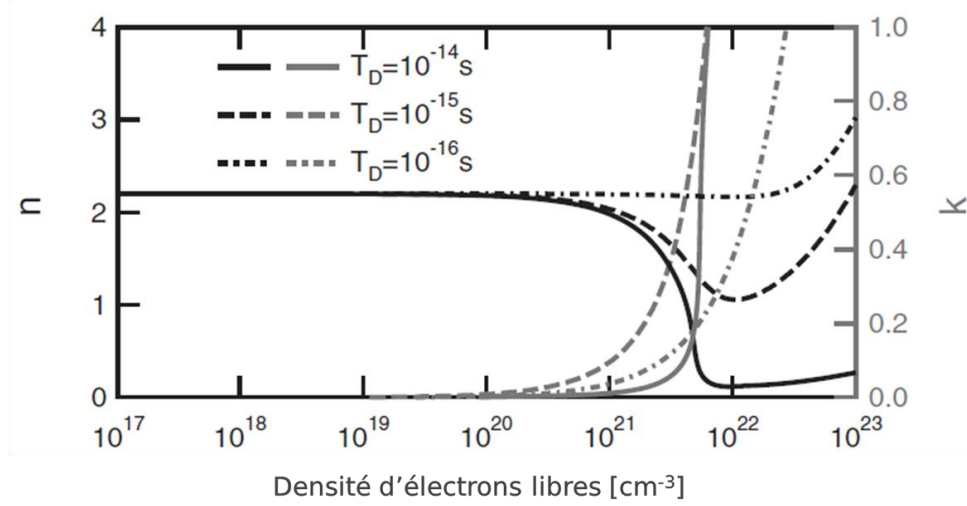


Figure I-13: Evolution de la partie réelle (n) et de la partie imaginaire (k) de l'indice de réfraction complexe en fonction de la densité électronique d'après l'équation Eq. 45. Le calcul est effectué pour trois valeurs différentes du temps de relaxation de Drude τ_D et une longueur d'onde de 1030 nm.

La valeur de la densité critique est établie en égalisant la fréquence du plasma et la fréquence du laser (cf. Eq. 48), ce qui conduit à une valeur de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} à 1030 nm.

$$N_c = \left(\frac{\omega_l \times n_0}{e} \right)^2 \times \varepsilon_0 m_e^* \quad \text{Eq. 48}$$

Dans certaines publications, la densité critique se présente sous une forme différente, marquée par l'absence de l'indice de réfraction n_0 . Ce problème sera abordé au Chapitre II C.2. Lorsque la densité critique est atteinte l'absorption du laser par le matériau est telle que celui-ci adopte un comportement de type métal, causant suivant certaines conditions une réflexion de l'impulsion (miroir plasma [75]). La haute température du plasma peut conduire à la création de nouvelles longueurs d'onde qui peuvent interagir avec le matériau. [49] Lorsque l'endommagement du matériau survient le plasma se relaxe brutalement et peut alors conduire à la formation d'ondes de choc de forte amplitude au sein du matériau, étendant ainsi la taille de la zone endommagée.

2. Impulsions longues

Pour des impulsions longues (supérieures à la dizaine de picosecondes), les électrons sont tout d'abord excités vers la bande de conduction par le flux incident. L'énergie ainsi acquise est transférée au réseau via le processus électron-phonon avec une échelle de temps égale à la durée de l'impulsion. Un quasi équilibre thermodynamique est atteint rapidement. Si l'excitation est suffisamment importante, la région irradiée est échauffée jusqu'à atteindre une température critique, pour laquelle se produit un changement de phase. L'énergie acquise est dissipée en dehors du volume de focalisation par diffusion thermique. Le dommage résultant est la conséquence de la fusion et vaporisation du matériau, et va donc s'étendre autour du point focal. D'après Bloembergen, la densité d'énergie à partir de laquelle survient l'endommagement correspond à une densité électronique critique dans la bande de conduction égale à $N_{cr} = 10^{16} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. [76]

En outre, l'intensité laser nécessaire pour produire les dommages n'est pas assez élevée pour provoquer l'ionisation directe des atomes par les électrons de la bande de conduction. Cependant des électrons peuvent être transférés dans la bande de conduction soit par excitation thermique soit par l'intermédiaire de sous niveaux liés à des impuretés ou défauts, fournissant ainsi les électrons initiateurs de l'avalanche électronique. Les longues durées d'impulsions favorisent l'augmentation exponentielle de la densité électronique. L'ionisation par avalanche électronique est donc considérée comme le mécanisme dominant. Étant donné que l'endommagement s'appuie sur la présence d'impuretés ou de défauts, son seuil devrait avoir un caractère non déterministe. Pour une fluence laser donnée près du seuil une partie des tirs laser va produire des dommages tandis que d'autres ne le font pas. Cet aspect probabiliste dépend du nombre d'électrons graines présents dans le volume focal de chaque tir et par conséquent du nombre de défauts.

Cependant, le rôle relatif de la photoionisation et de l'ionisation par avalanche dans la génération de la densité électronique n'a pas été complètement résolu. Pour des impulsions de quelques dizaines de picoseconde, l'applicabilité du modèle d'ionisation par avalanche pour l'endommagement intrinsèque, en volume, et monotonique a été réfuté, sur la base de preuves expérimentales et de calculs théoriques [69] et ce pour un ratio de la largeur de bande interdite sur l'énergie du photon de $E_g/\hbar\omega < 5$.

3. Impulsions courtes

En régime ultracourt, la durée de l'impulsion est plus courte que le temps requis par le réseau pour atteindre l'équilibre thermodynamique, découplant ainsi le processus d'absorption du processus d'échauffement du réseau. Les électrons sont ainsi excités plus rapidement qu'ils ne sont thermalisés via l'interaction électron phonon. Ce n'est qu'après le passage de l'impulsion que l'énergie peut être transférée au réseau, et si l'énergie laser apportée est suffisamment importante, des changements structuraux permanents peuvent se produire au sein du matériau.

Dans ce régime, l'endommagement ne nécessite pas la présence d'états liés à des impuretés ou des défauts mais s'appuie sur les différents processus non linéaires que nous avons décrits précédemment. Le seuil doit donc posséder une nature déterministe. En outre, étant donné que les impulsions courtes nécessitent des fluences plus faibles pour produire la rupture du matériau, l'énergie déposée s'avère plus faible, ce qui conduit à une ablation ou modification plus précise de l'échantillon. [77]

La contribution relative de la photoionisation et de l'ionisation par avalanche pour générer les électrons libres et leur dépendance à l'égard des paramètres du matériau et de l'impulsion sont toujours débattus, que ce soit pour le substrat ou pour les couches minces. [19, 62, 70, 78] Certaines études tendent à montrer que l'ionisation multiphotonique ne sert qu'à fournir les électrons graines nécessaires à l'avalanche durant la première moitié de l'impulsion, permettant ainsi d'expliquer la dépendance de la fluence de seuil avec la durée d'impulsion. [19, 64, 65, 79] En revanche, des mesures de la densité de porteurs en fonction de l'intensité et des taux de relaxation d'électrons de haute énergie dans la bande de conduction indiquent une contribution négligeable de l'ionisation par impact par rapport à la photoionisation. [78, 80] En outre, des taux d'ionisation par avalanche négligeables par

rapport à la photoionisation ont été prédits par les calculs de la dynamique des électrons et des phonons à l'aide de l'équation de transport de Boltzmann.[62]

Les processus conduisant à l'endommagement et l'ablation d'un matériau diélectrique sont complexes et sont toujours en cours d'investigation. Les différents mécanismes proposés incluent l'explosion Coulombienne [81], la formation d'un plasma [8], dont nous parlerons plus en détail dans le paragraphe suivant, la fusion thermique (nucléation hétérogène et homogène) [8, 81], ou la cassure due au stress thermoélastique [47].

Dans le processus d'explosion Coulombienne la photoémission d'électrons produit une région où la neutralité de charge n'est pas maintenue dans une courte fenêtre temporelle, conduisant à l'explosion du volume chargé positivement sur une échelle de temps subpicoseconde. L'explosion coulombienne a été identifiée comme le mécanisme dominant pour l'ablation d' Al_2O_3 cristallin avec une impulsion unique. [81] Le mécanisme suggéré pour l'ablation d' Al_2O_3 sous illumination multiple est la nucléation homogène. L'accumulation de défauts photoinduits durant l'interaction avec le train d'impulsions provoquerait la transition d'un mécanisme électronique à un mécanisme d'endommagement thermique [81]. La nucléation homogène est également connue sous le nom d'explosion de phase et correspond à une fusion explosive de la majeure partie du solide surchauffé sur une échelle de temps de quelques picosecondes, par opposition à la fusion hétérogène, où la transition de phase commence à la surface ou à des sites de nucléation et se produit sur une échelle de temps plus lente. [55, 82] La formation de plasma est le résultat de la dissociation complète du réseau en électrons et ions.[8] Les contraintes thermoélastiques quant à elles, peuvent conduire à l'endommagement du matériau en raison de gradients de température élevés, conséquences de l'excitation de diélectriques purs. [55] Ladieu et al. ont mesuré l'échauffement induit par laser dans le régime d'impulsions femtoseconde au-dessus du seuil d'ablation du quartz. [55] Au-dessous et au seuil, l'augmentation de la température mesurée est négligeable, légèrement au-dessus du seuil d'ablation une température supérieure à 3000°C a été estimée au centre du volume de l'interaction. Cette observation suggère que les effets thermiques peuvent être importants, lorsque la fluence laser est supérieure au seuil d'ablation.

Le point commun de ces différents scénarios est qu'une quantité d'énergie dite critique doit être déposée pour obtenir l'endommagement. Les modèles s'appuyant sur l'évolution de la densité électronique dans la bande de conduction utilisent une densité critique comme critère d'endommagement. Sa valeur exacte n'est pas connue. Une limite a été définie en utilisant une densité électronique à partir de laquelle l'énergie dans le système électronique égale l'énergie de liaison de la matrice. Un autre critère a été introduit en prenant la fréquence du plasma égale à la fréquence d'excitation laser, point à partir duquel le matériau absorbe fortement. Certaines indications tendent à indiquer que cette densité critique dépend aussi de la durée d'impulsion.[80]

F. Endommagement des couches minces optiques, état de l'art

L'objectif de ce chapitre est d'établir un état de l'art général sur l'endommagement des matériaux diélectriques pour les courtes durées d'impulsion. Une attention plus particulière sera portée sur la silice et les couches minces optiques lorsque le contexte le permettra.

1. Les techniques de détection

La définition de l'endommagement laser est l'apparition d'une modification irréversible du matériau sous irradiation. Une vaste gamme de techniques a été développée afin de détecter le seuil à partir duquel le matériau est irrémédiablement modifié, conduisant ainsi à différents critères d'endommagement. La surface de l'échantillon peut être observée à l'aide d'un microscope optique classique ou à contraste interférentiel.[83] Il est également possible de mesurer l'émission plasma du volume focal, d'évaluer la géométrie du cratère d'ablation ou le volume ablaté.[11, 18, 84] D'autres techniques ont été développées telles que la détection par changement de la diffusion lumineuse, par mesure de déflexion, par détection acoustique, par spectroscopie ou par observation de la diffraction, réflexion et absorption de l'échantillon.[85-89]

2. Dépendance du seuil d'endommagement pour différents paramètres

2.1. Dépendance vis à vis de la largeur de bande interdite

Du fait des mécanismes physiques mis en jeu en régime femtoseconde il existe une dépendance forte du seuil d'endommagement avec la largeur de bande interdite. [62, 90] Les travaux de Mero et al. ont permis d'améliorer la connaissance de cette dépendance.[14] Comme le montre la **Figure I-14**, le seuil de dommage de films monocouches évolue linéairement avec la largeur de bande interdite suivant l'équation Eq. 49.

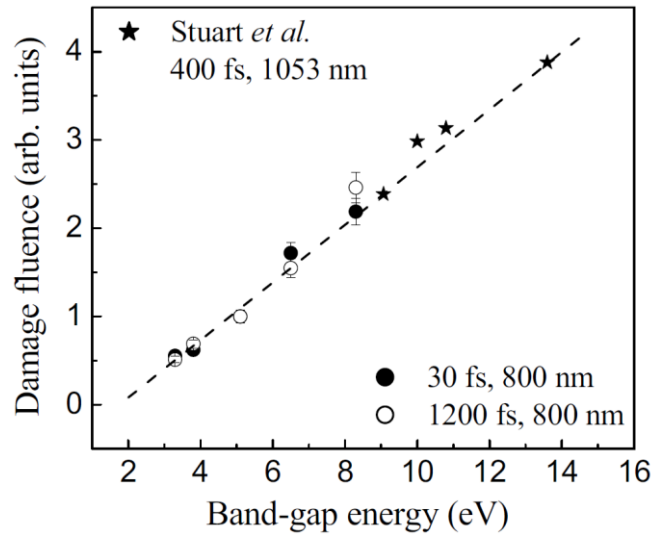


Figure I-14 : Seuil d'endommagement en fonction de la largeur de bande interdite. [14]

Une loi empirique a été développée afin de prévoir le seuil d'endommagement en fonction de la durée de l'impulsion pour les couches minces en tenant compte de la dépendance observée. [14] Elle s'écrit :

$$F_{th}(E_g, \tau_p) = (c_1 + c_2 E_g) \tau_p^k \quad \text{Eq. 49}$$

Avec $c_1 = -0,16 \pm 0,02 \text{ J.cm}^{-2}.\text{fs}^{-k}$, $c_2 = 0,074 \pm 0,004 \text{ .cm}^{-2}.\text{fs}^{-k}.\text{eV}^{-1}$, et $k = 0,030 \pm 0,03$ des paramètres indépendants de la classe du matériau et de la durée d'impulsion. F_{th} correspond ici à la fluence seuil interne, déterminée à partir du maximum du champ électrique au sein de la couche. La dépendance du seuil vis-à-vis de la largeur de bande interdite est extrêmement intéressante pour la conception de miroirs diélectriques, puisqu'elle peut être utilisée facilement dans le processus de conception d'un composant multicouches. Abromavicius et al., par exemple, sont parvenus à améliorer la tenue au flux de leurs optiques d'un facteur 2 en ajustant la structure de l'empilement, de telle manière que la valeur maximale du champ électrique soit localisée au sein du matériau ayant le plus grand gap.[91]

2.2. Durée de l'impulsion

Comme nous avons pu le constater le mécanisme d'endommagement va dépendre du régime d'impulsion dans lequel on se place. De nombreuses études ont été menées afin de prévoir le comportement de la fluence seuil F_{th} en fonction de la durée de l'impulsion τ_p . [14, 18, 19, 64, 65, 79, 92, 93] Malgré des résultats qui s'avèrent parfois contradictoires deux régimes temporels distincts peuvent être identifiés. Pour des durées supérieures à quelques picosecondes le seuil d'endommagement est approximativement proportionnel à $\tau^{1/2}$, caractéristique du phénomène de relaxation thermique. Pour des durées inférieures à la picoseconde, on constate une déviation significative du comportement du seuil d'endommagement, comme l'illustrent les résultats obtenus par Stuart et al représentés en **Figure I-15**.

Différents modèles cinétiques ont été développés afin de rendre compte de cette dépendance. On peut les classer en deux catégories : des modèles de type « cinétique chimique » qui ne considèrent que les populations électroniques [14, 19], et des modèles basés sur l'équation de Boltzmann, qui prennent en compte de façon détaillée les distributions d'énergie des électrons.[62, 70] Les ingrédients physiques introduits dans ces modèles sont les mêmes, et ils ont été décrits précédemment. Ils comprennent les mécanismes d'absorption électronique de l'énergie laser et ceux de relaxation.

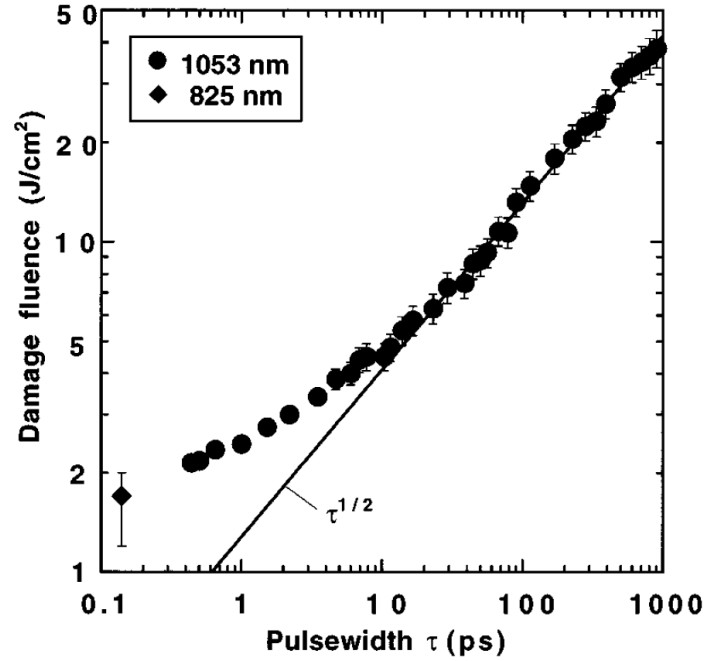


Figure I-15 : Dépendance du seuil d'endommagement en fonction de la durée de l'impulsion pour la silice.[19]

Le modèle reposant sur les populations électroniques, couramment employé, se présente sous la forme suivante :

$$\frac{dN(t)}{dt} = W_{AV} + W_{PI} - W_{REL} \quad \text{Eq. 50}$$

Où W_{AV} , W_{PI} et W_{REL} correspondent respectivement au taux d'ionisation par avalanche, au taux de photoionisation et à un terme de relaxation prenant en compte le piégeage des électrons. $N(t)$ représente la densité totale d'électrons. Ce modèle, issu de l'équation de Fokker-Planck, s'applique lorsque les taux W_{AV} et W_{PI} sont beaucoup plus grand que le taux de relaxation W_{REL} du à la diffusion électron-phonon, et lorsque l'approximation de double flux est valide.[19, 67] Ce modèle s'avère le plus facile à mettre en œuvre. L'autre modèle, basé sur l'équation de Boltzmann, nécessite la mise en place d'un arsenal mathématique pointu, mais permet d'intégrer des processus plus complexes, négligés par le premier modèle.

Comme nous l'avons vu au paragraphe Chapitre I E.3, ces modèles conduisent à des conclusions radicalement différentes quant à la contribution relative de la photoionisation et de l'ionisation par avalanche pour générer les électrons libres. Cependant ils reproduisent tout deux correctement le comportement de la **Figure I-15**.

2.1. Influence de la longueur d'onde

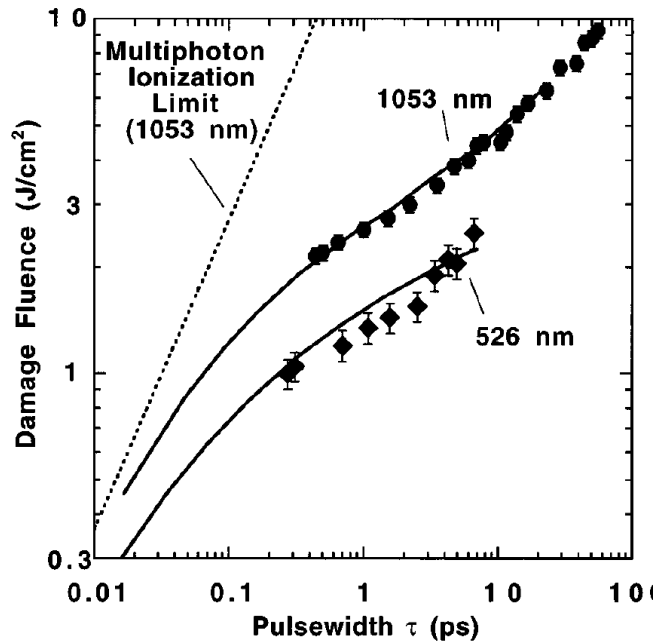


Figure I-16 : Seuil d'endommagement en surface mesuré et simulé (trait continu) en fonction de la durée d'impulsion pour un substrat de silice et deux longueurs différentes. Le seuil a été calculé à partir de l'équation Eq. 50, le terme de relaxation n'a pas été utilisé. La simulation en pointillée est obtenue en considérant uniquement l'ionisation multiphotonique[19]

Les différentes études menées permettent d'établir un comportement général : une diminution du seuil avec la longueur d'onde entre 1050 et 250 nm.[9, 19, 94-96] Les explications concernant ce phénomène sont quant à elles plus diversifiées. En effet Stuart et al. ont mesuré l'endommagement laser en surface de la silice amorphe pour différentes durées d'impulsions et ce pour deux longueurs d'ondes différentes.[19] Le passage de 1053nm à 526nm entraîne une diminution du seuil d'endommagement mais pas de changement du comportement en fonction de la durée de l'impulsion. D'après Stuart cette différence repose sur le nombre de photons nécessaire pour obtenir l'ionisation multiphotonique. En effet 4 photons sont nécessaires à 526nm alors que 8 sont requis pour obtenir l'ionisation multiphotonique à 1025nm. La probabilité d'absorption étant plus faible dans le cas d'un processus à 8 photons, le seuil d'endommagement s'en trouve augmenté

Schaffer et al. montrent quant à eux une très faible différence entre 400nm et 800nm (silice amorphe, 110fs).[9] L'explication repose ici sur une différence de mécanisme d'absorption. En effet

leur résultat indique qu'à 400nm l'absorption se produit par ionisation multiphotonique tandis qu'à 800nm la photoionisation se produit suivant l'effet tunnel.

A la vue de ces résultats contradictoires il est difficile de généraliser quant à la nature du processus mis en jeu. Cependant des résultats récents ont permis de montrer la part dominante de la MPI dans le processus d'endommagement dans le cas d'une monocouche TiO_2 . [59] En effet, dans le cadre d'un processus de MPI, Bloembergen et al. ont prédit un saut significatif du seuil d'endommagement lors de la transition entre un processus à n et $n+1$ photons.[76] Jupé et al. en offrent la démonstration expérimentale. L'étude du seuil de dommage à 130 fs d'une couche de TiO_2 entre 580 et 770nm a ainsi mis en évidence un saut correspondant à la transition entre une absorption à 2 photons et à 3 photons. Ce résultat est donc un indicateur clair que pour leurs conditions de mesure et leur matériau, le seuil est gouverné par la MPI.[59]

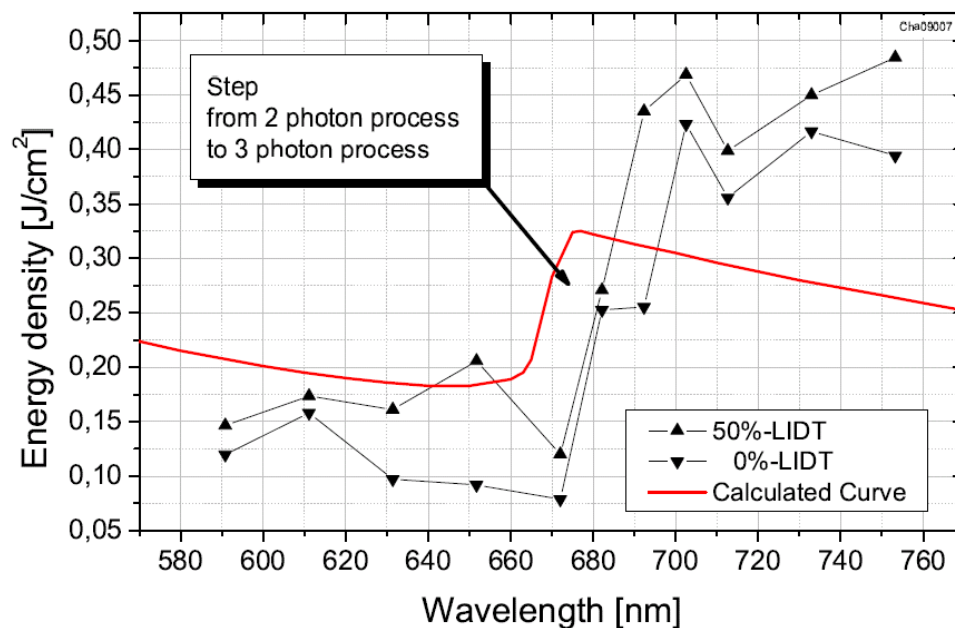


Figure I-17 : Evolution du seuil d'endommagement en fonction de la longueur d'onde pour une monocouche TiO_2 . En dessous de 670nm l'absorption s'effectue à l'aide de 2 photons. A 680 nm le saut entre processus à 2 et 3 photons est observable.[59]

2.2. Fréquence de répétition et effets d'incubation

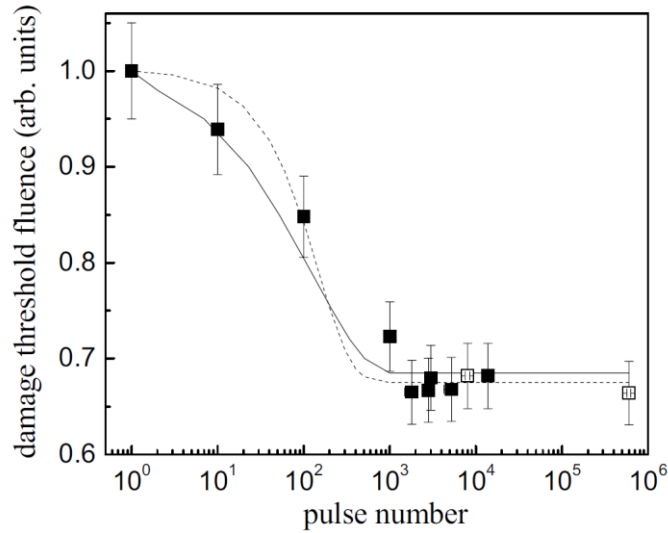


Figure I-18 : Seuil d'endommagement en fonction du nombre de tirs pour une monocouche de Ta₂O₅ sur silice, étude réalisée à 1kHz, 800nm, 30fs. L'ajustement des données expérimentales a été réalisé en utilisant l'équation de taux électronique (trait continu) et une approximation (trait pointillé). [97]

La dépendance du seuil d'endommagement avec la fréquence de répétition ou le nombre de tirs a fait l'objet de nombreuses études et ce pour différents types de matériau. Il a été démontré que le seuil d'endommagement en régime subpicoseconde pour une exposition à de multiples tirs est plus faible comparé au seuil monotir [11, 64, 93, 97-101], un phénomène nommé parfois effet de fatigue. [102] Le seuil d'endommagement décroît à partir du seuil monotir $F_{th}(1)$ avec le nombre de tirs M jusqu'à atteindre une valeur de saturation notée $F_{th}(\infty)$, comme l'illustre la **Figure I-18**.

Deux principaux mécanismes existent pour expliquer cet effet. Une irradiation supplémentaire d'un même site peut provoquer l'apparition de défauts [97] ou une accumulation de chaleur.[103] Considérons ce dernier mécanisme. Lorsque le matériau est irradié par le train d'impulsions laser une source de chaleur est créée au sein du volume focal. La population électronique est accélérée dans un premier temps, puis l'énergie est transférée au réseau. La température du réseau augmente lorsque le taux de répétition des impulsions est suffisamment élevé et lorsque l'intervalle de temps entre les impulsions est inférieur à celui requis pour la diffusion thermique de l'énergie laser absorbée. [104-106]. Plus le matériau est exposé au train d'impulsions, plus la température au foyer est grande et la région thermiquement affectée large. Ce constat est illustré en **Figure I-19**. L'énergie est accumulée dans le volume focal jusqu'à ce que le point de fusion soit atteint ou que des changements structuraux se produisent localement. L'ébullition, l'évaporation ou l'ablation a lieu si la température continue d'augmenter. La zone modifiée s'étend autour du volume irradié de manière identique à une interaction en régime d'impulsions longues, où les mécanismes d'irradiation et de diffusion thermique sont couplés.[106] Ce mécanisme s'applique aux systèmes femtoseconde non amplifiés, caractérisés par un taux de répétition de plusieurs dizaines de MHz.

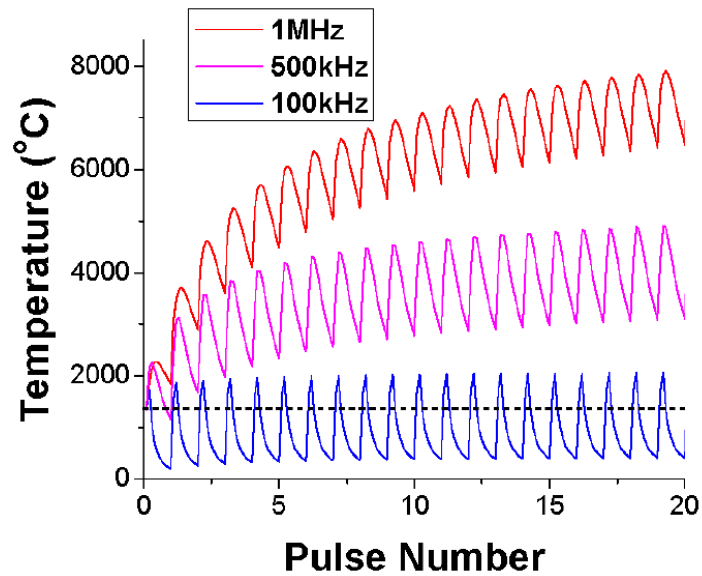


Figure I-19 : Modélisation de l'élévation de température en fonction du nombre de tirs pour différents taux de répétition.[106]

Pour les lasers avec un taux de répétition de quelques centaines de kHz, (valeur typique pour un système commercial femtoseconde amplifié), toute l'énergie absorbée par une impulsion est dissipée avant l'arrivée de la suivante.[105] Dans ce cas le mécanisme conduisant à l'endommagement repose sur la génération de défauts photoinduits [98], décrits au Chapitre I D.2.1. Le processus de formation des défauts commence à partir de la création d'excitons, suivie de l'autopiegeage [107] ou bien par la formation de centres colorés.[108] En fait, la génération des défauts de réseau provoque une augmentation de l'absorption pour chaque impulsion. Les STE ajoutent des niveaux d'énergie supplémentaires à l'intérieur de la bande interdite, de manière analogue à l'effet des impuretés, et introduisent d'autres voies d'excitation pour les prochains tirs laser.[93] En outre, les défauts augmentent la contrainte mécanique à l'intérieur du matériau qui influe sur la résistance optique.[109] À la suite de l'irradiation, des agglomérats peuvent se former et produire l'apparition de dommages structuraux macroscopiques de la matière. De plus, le volume associé à l'autopiegeage des excitons augmente. Cela crée une onde de choc qui peut éventuellement endommager le réseau. La formation de défauts peut être classée comme intrinsèque ou extrinsèque selon comment le défaut est dérivé du précurseur. Les progrès récents [110] dans l'étude de la structure des STE et les expériences pompe-sonde résolues en temps [10, 111] ont servi de base à un nouveau niveau de compréhension des mécanismes de formation des défauts intrinsèques. Les excitons possèdent une longue durée de vie et peuvent s'accumuler durant l'illumination par une séquence de tirs lasers.[112]

Pendant longtemps le manque de connaissances des effets d'incubation a conduit au développement d'équations permettant de simuler les résultats mais ne s'appuyant sur aucun modèle physique. Ashkenasi et al ont ainsi étudié la dépendance du seuil pour la silice amorphe en fonction du nombre de tirs (100 fs, 800nm).[98]

Ashkenasi utilise un modèle phénoménologique supposant une décroissance exponentielle pour l'endommagement monocoup $F_{th}(I)$ vers une valeur constante du seuil d'endommagement :

$$F_{th}(N) = F_{th}(\infty) + [F_{th}(1) - F_{th}(\infty)]e^{-k(N-1)} \quad \text{Eq. 51}$$

$F_{th}(1) - F_{th}(\infty)$ et le délai k dépendent du matériau, de la température et de l'environnement.

De récents travaux ont permis de faire progresser notre compréhension. En effet les recherches menées par Mero et al démontrent que le seuil multi tirs peut être décrit par des équations de taux tout comme l'endommagement monotir, en prenant en compte les états intermédiaires présents dans la bande interdite (défauts photoinduits ou initialement présents dans la bande interdite, cf. Chapitre I D.2.1), comme reportés sur le diagramme en **Figure I-20**. Chaque état intermédiaire contribue à l'excitation de cet état vers la bande de conduction et à la désexcitation de la bande de conduction vers cet état. Un ensemble d'équations de taux couplées est donc nécessaire, une équation pour chaque état contribuant. Avec ce modèle, Mero et al. sont parvenus à expliquer la dépendance de la fluence seuil avec le nombre de tirs.[97] Afin de modéliser le comportement multitir d'une monocouche de Ta_2O_5 , ils ont introduit deux états supplémentaires, un nécessitant une absorption à 1 photon et un autre exigeant trois photons pour la ré-excitation dans la bande de conduction. La nature des niveaux pièges dépendant du matériau, d'autres études ont été menées, notamment pour HfO_2 . [12]

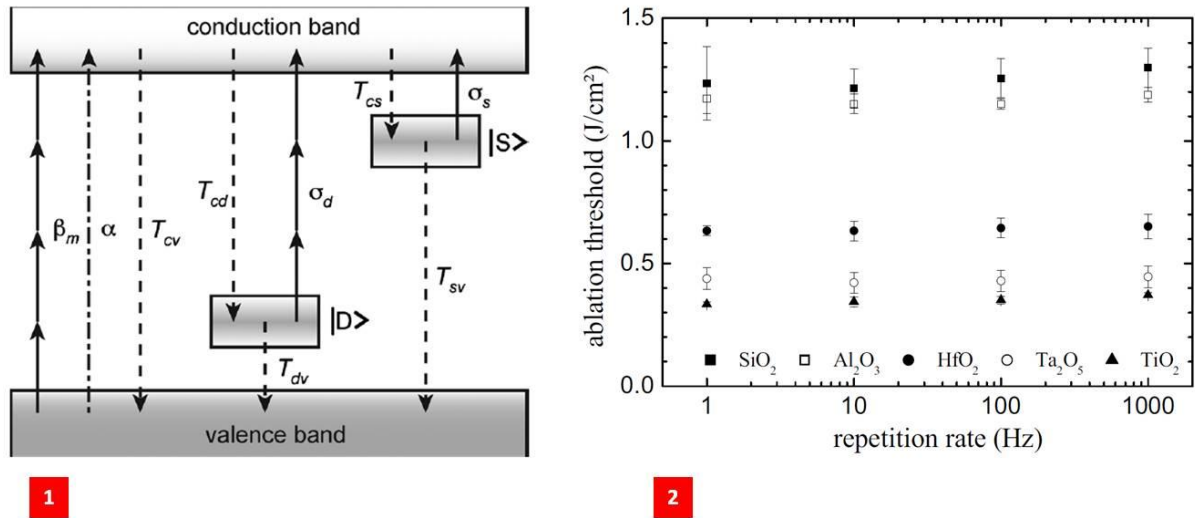


Figure I-20 : (1) Diagramme schématique des niveaux d'énergie et des transitions mis en jeu lors de l'interaction d'un matériau diélectrique avec un train d'impulsions laser. Les niveaux |D> et |S> correspondent à des niveaux pièges.[12] (2) Seuil d'ablation en fonction de la fréquence de répétition, 100 tirs, 30 fs, 800 nm [97]

Mero et al. ont également montré une absence de dépendance du seuil d'endommagement avec le taux de répétition pour une monocouche de Ta_2O_5 sur un substrat de silice (entre 1 et 1000 Hz, 100 impulsions). [97] Cependant certains résultats tendent à remettre en cause cette conclusion.[11]

Une approche statistique du vieillissement laser est également envisageable. [113]

Les défauts présents dans les couches minces peuvent être très dépendants des propriétés du matériau et également des paramètres de dépôt, notamment en régime nanoseconde, conduisant ainsi à une différence de seuil d'endommagement.[26, 114] Le cas des couches minces est donc très complexe et nécessite des investigations supplémentaires.

2.3. Influence de la taille du faisceau

La présence de défauts, qu'ils soient intrinsèques ou extrinsèques, peut avoir une influence sur le seuil d'endommagement, comme nous avons pu le voir précédemment. La taille du faisceau peut également jouer un rôle. En effet on peut envisager qu'une plus grande quantité de défauts puisse être excitée pour des faisceaux de grande taille, augmentant la probabilité de rencontre entre le faisceau incident et un défaut. Une diminution du seuil d'endommagement pour les grandes tailles de faisceau peut être envisageable. Par ailleurs un volume focal plus important implique une plus grande quantité d'électrons excités. Il est possible que du fait de ce grand nombre d'électrons présents, la relaxation ou la diffusion des porteurs soit affectée, conduisant également à une possible modification de la tenue au flux. Plusieurs éléments de réponse ont été apporté en régime en nanoseconde.[115]. Concernant le régime femtoseconde, le débat reste entier, comme le peu d'études menées à ce jour.

Stuart et al. ont étudié le comportement d'un substrat de silice pour une impulsion de 400 fs pour $\lambda = 1053$ nm et un rayon variant de 200 à 550 μm . [66] Aucune dépendance n'a alors été observée. Martin et al. ont quant à eux étudié la dépendance du seuil d'endommagement avec le diamètre du faisceau pour des impulsions femtoseconde.[116] Le comportement d'un verre Schott dopé a été étudié pour un faisceau de rayon entre 20 et 400 μm (30fs, 800nm). La diminution du rayon entraîne ici une augmentation du seuil. Afin d'expliquer cette dépendance, Martin et al. s'appuient sur le modèle de DeShazer et al.[117] Celui-ci suppose la présence d'une distribution poissonnienne de défauts dont le seuil est plus faible que celui du matériau pur. La probabilité d'irradier un défaut avec un faisceau gaussien de waist ω_0 est donnée par l'équation Eq. 52, avec d_0 la distance moyenne entre deux défauts :

$$P(\omega_0) = 1 - e^{-\frac{\pi^2}{32} \left(\frac{\omega_0}{d_0} \right)^2} \quad \text{Eq. 52}$$

On retrouve ici un formalisme identique à celui développé pour le régime nanoseconde. [118] En introduisant deux seuils d'endommagement, un correspondant au défaut F_{defaut} et un correspondant au matériau pur F_{pur} , on définit l'évolution du seuil d'endommagement comme :

$$F_{th}(\omega_0) = P(\omega_0) F_{\text{defaut}} + [1 - P(\omega_0)] F_{\text{pur}} \quad \text{Eq. 53}$$

Malgré ces résultats le comportement du matériau pour différentes tailles de faisceau reste à analyser plus en profondeur, d'autres expériences ayant montré au contraire un effet très réduit.[119] Par ailleurs un régime particulier semble présent pour des faisceaux dont la taille est inférieure à la dizaine de microns. Une augmentation significative du seuil a ainsi été observée par Uteza et al. pour le Saphir (450fs, 1025nm).[120, 121]

Schaffer et al. ont réalisé quant à eux une étude de l'endommagement laser pour la silice et ce pour différentes ouvertures numériques et deux longueurs d'onde différentes (400 et 800nm, 110 fs).[9] La diminution de l'ouverture numérique (ON) entraîne une augmentation du seuil d'endommagement. Les résultats obtenus ont été simulés à l'aide de l'équation :

$$E_{th} = \frac{I_{th} \tau_p \lambda_0^2}{\pi (ON)^2 + I_{th} \lambda_0^2 / P_{cr}} \quad \text{Eq. 54}$$

Avec P_{cr} la puissance critique.

La dépendance du seuil vis-à-vis de l'ouverture numérique a été confirmée par Ashcom et al. pour la silice (60fs, 800nm).[122] Un faisceau peu focalisé entraîne l'apparition d'un supercontinuum qui peut affecter les propriétés de la silice ainsi que son seuil de dommage. Pour des faisceaux très focalisés l'endommagement se produit sans supercontinuum, et sa valeur décroît. Une partie des mesures est simulée à l'aide d'une formulation quasiment identique à celle employée par Schaffer et al.

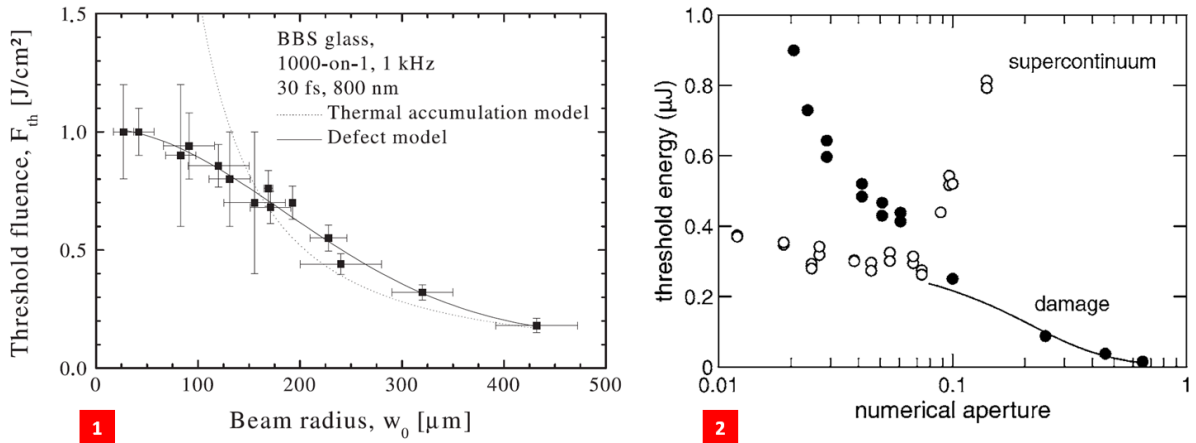


Figure I-21 : (1) Seuil d'ablation d'un verre Corning 7059 en fonction de la taille du spot [116] (2) Seuil en énergie pour l'endommagement (●) et génération de supercontinuum (○) en fonction de l'ouverture numérique.[122]

Au vu de ces résultats, il est difficile de conclure sur l'exacte cause de la dépendance observée. Ceci est d'autant plus vrai pour les couches minces, pour lesquelles aucune étude exhaustive n'a été menée à notre connaissance. Des investigations spécifiques aux couches minces sont donc nécessaires.

2.4. Influence de la polarisation

Vis-à-vis de l'effet de la polarisation sur le seuil d'endommagement, théories et expériences se contredisent. En effet Gontier et al indiquent que la polarisation linéaire serait potentiellement plus efficace pour ioniser que la polarisation circulaire.[123] Par ailleurs Gamaly et al invoquent un lien possible entre le potentiel d'ionisation et la polarisation.[124] Cependant toutes les études à ce jour sur

substrat nu n'ont pas permis d'éclaircir cette dépendance.[63, 94] Le cas des couches minces reste quant à lui inexploré.

2.5.Répartition du champ électrique et effets de structures

Les effets d'interférences au sein des couches minces optiques doivent être pris en compte lors de l'étude de l'endommagement femtoseconde. En effet, la répartition du champ électrique au sein de l'empilement influe fortement sur la valeur du seuil, dépendant de la position du maximum de champ électrique au sein de la structure. Jasapara et al. ont ainsi montré une diminution du seuil d'endommagement lors du passage d'une structure monocouche à une structure multicouche et ce en raison de l'augmentation du maximum de champ électrique.[101] Afin de modéliser l'évolution du seuil en fonction de la durée d'impulsion, Jasapara et al. se sont appuyés sur le modèle de type cinétique chimique présenté plus haut en y incorporant au niveau de l'intensité un paramètre de correction q afin de tenir compte des effets d'interférences.

Plusieurs études montrent une influence non négligeable de la formule de l'empilement sur le seuil d'endommagement des composants multicouches.[20, 91, 119, 125] Cet effet ne peut cependant pas être expliqué totalement par le changement de répartition du champ électrique comme le montre les travaux menés par Starke et al.[119]

2.6.Influence de la technique et des conditions de dépôt

En régime nanoseconde le seuil d'endommagement montre une forte dépendance avec la technique de dépôt employée.[26, 114] Ce constat peut être expliqué par la présence de défauts dont la nature dépend fortement du processus de dépôt. Mais qu'en est-il en régime femtoseconde ? Les techniques de dépôt peuvent influencer sur la microstructure de la couche et conduisent à des états électroniques dans la bande interdite différents d'une technique à l'autre, modifiant la résistance au flux.

Cette interrogation demeure encore aujourd'hui. En effet peu d'études ont été menées. Melninkaitis et al. montrent qu'il n'existe pas de différence entre la technique par faisceau électronique (EBEAM) et la technique assistée par faisceau d'ions (IAD).[126] Starke et al. quant à eux mettent en évidence une forte dépendance, la technique reposant sur la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) s'avérant supérieure aux techniques de pulvérisation par magnétron (MS) et de dépôt par vapeur (PVD).[125, 127] Une récente étude, mettant en compétition des échantillons issus de différentes compagnies et laboratoires, indique une diminution de la dépendance du seuil avec la technique en régime femtoseconde, le rapport entre le plus petit et le plus grand seuil obtenus étant de l'ordre de 5 contre plus de deux ordres de grandeur pour une précédente compétition réalisée en régime nanoseconde.[128]

2.7. Influence de l'environnement et autres paramètres

Les multiples missions qui sont confiées aujourd'hui aux lasers femtoseconde conduisent à l'exposition de ceux-ci à des conditions environnementales de plus en plus difficiles. Dans le cadre des chaînes laser de puissance, et notamment du projet PETAL [21], les composants fabriqués à partir de couches minces optiques doivent être utilisés sous vide. Les seuils d'endommagement obtenus dans des conditions standards ne sont alors plus valables. Rares sont les études menées sous vide en régime femtoseconde. On peut tout de même citer l'étude de D. N. Nguyen et al sur HfO_2 [129] et celle menée par B. Bussière et al. sur cristaux de TiSa [49]. L'étude menée sur HfO_2 (800nm, 50fs) montre qu'aucun changement dans la valeur du seuil monotir n'est observable pour un échantillon placé sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Par contre le seuil multi tirs diminue sous vide. Ce comportement est attribué à la désorption de l'eau présente dans l'échantillon.[129]

D'autres paramètres ont été étudiés afin d'améliorer la résistance au flux des couches minces optiques. Une autre étude montre ainsi qu'un recuit à 400°C permet d'améliorer la tenue au flux monotir d'une monocouche HfO_2 (800nm, 50-1000 fs).[130] Concernant le seuil multitir, celui-ci est amélioré pour un faible nombre de tirs. Pour un grand nombre de tirs les seuils obtenus avec recuit et sans recuit se rejoignent.

3. Les valeurs de seuils en régime femtoseconde

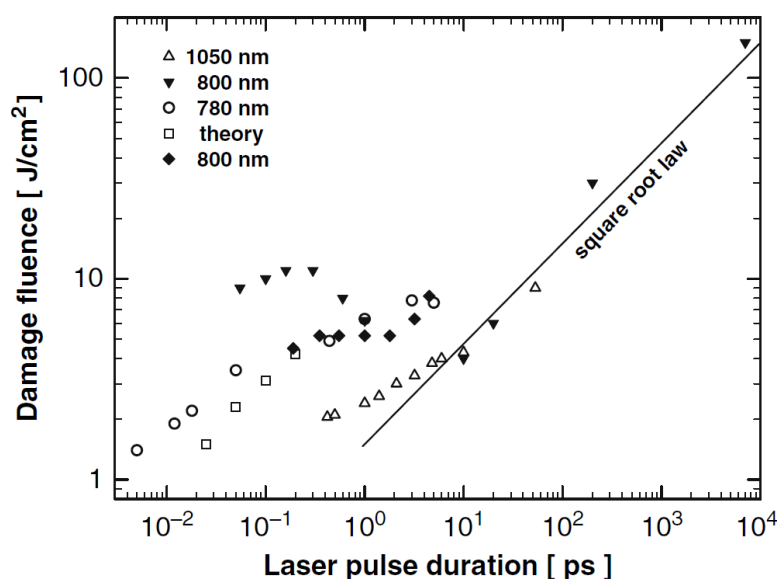


Figure I-22 : Seuils d'endommagement de la silice amorphe en fonction de la durée d'impulsion, obtenus par différentes équipes. Expériences monotirs et multitirs sont ici présentées.[47]

La dépendance du seuil avec un grand nombre de paramètres rend difficile les comparaisons avec les valeurs publiées. Parmi les différentes raisons invoquées, l'utilisation d'échantillons non comparables n'est pas à négliger. Ce constat est particulièrement vrai pour la silice, comme le montre la **Figure I-22** où l'on constate d'importantes différences, avec des échantillons ne possédant pas les

mêmes qualités de surface et de pureté. Stuart et al. indiquent cependant que l'épaisseur de l'échantillon n'a pas d'effet sur le seuil d'endommagement.[19]

Auteurs	Dépôt	Epaisseur	Paramètres	Matériaux	Durée(fs)	Seuil(J/cm²)
Mero et al.	IBS	$6\lambda/4 @ 800 \text{ nm}$	800 nm, $\omega=20\mu\text{m}$ 1on1	TiO2	1000	1,25
					500	1
					100	0,5
				Ta2O5	1000	1,75
					500	1,5
					50	0,6
				HfO2	1000	2,5
					700	2,4
					500	2,25
					300	2
					50	1
				Al2O3	1000	3,75
					500	3
Starke et al.	IBS	$\lambda/4 @ 800 \text{ nm}$	800 nm $\omega=50\mu\text{m}$ Son1 50tirs 1kHz	TiO2	100	0,46
Melninkaitis et al.	IBS	440nm	760 nm Son1 1000tirs 1kHz	TiO2	130	0,4
Jasapara et al.	IBS	$\lambda/4 @ 800 \text{ nm}$	800 nm $\omega=63\mu\text{m}$ 1on1	Ta2O5	50	0,7
Lei Yuan et al.	EBEAM	$\lambda/4 @ 800 \text{ nm}$	800 nm $\omega=20\mu\text{m}$ 1on1	HfO2	50	1,5
Nguyen et al.	DIBS	$\lambda/4 @ 800 \text{ nm}$	800 nm $\omega=25\mu\text{m}$ 1on1	HfO2	1000	1,5
					700	1,25
					300	1
					50	0,5

Tableau I-1 : Bilan bibliographique des seuils d'endommagement mesurés pour des monocouches diélectriques.

Par ailleurs des études en régime nanoseconde semblent indiquer que la présence de fractures sous surfaciques ou de pores provenant du processus de fabrication ou de la manipulation même des

échantillons peuvent causer une surintensification locale du champ ainsi que l'introduction de sous niveaux dans la bande interdite influant sur la valeur du seuil.[131, 132]

La formation de couches organiques additionnelles à la surface causée par un mauvais nettoyage peut constituer une autre source de dispersion. Cependant, son influence semble absente du régime femtoseconde.[19] Outre le problème de l'échantillon, les différentes méthodes de détection employées conduisent à différents critères de l'endommagement, compliquant ainsi la comparaison entre laboratoires. L'étalonnage des moyens de caractérisation de l'impulsion laser (énergie, surface) peut causer un décalage important entre les valeurs issues de différents bancs d'endommagement.

Il est d'autant plus difficile de comparer les seuils obtenus avec les couches minces pour lesquelles interviennent un très grand nombre de paramètres supplémentaires (monocouche ou multicouche, design, épaisseur, techniques de dépôt). Le **Tableau I-1** répertorie les résultats des différentes études menées sur monocouche. Outre leur nombre restreint, ces études diffèrent par leurs paramètres de test. Seule l'étude menée par Mero et al permet une comparaison exacte de différents matériaux. Par ailleurs on constate que la technique de dépôt employée majoritairement est la pulvérisation par faisceau d'ion IBS (Ion Beam Sputtering).

4. Morphologies d'endommagement

Les morphologies d'endommagement constituent des indices précieux, permettant d'apporter des indications quand aux processus mis en jeu lors de l'interaction laser-matériau.

Les études portant sur la morphologie d'endommagement et d'ablation en régime femtoseconde sont peu nombreuses.[53] À l'aide de faisceaux fortement focalisés ($NA = 1,6$), des impacts avec un diamètre pouvant atteindre 20 nm ont été produits avec des impulsions laser uniques à une longueur d'onde de 527 nm près du seuil d'ablation de la silice.[94] La morphologie de l'ablation, observée par le biais d'un microscope électronique après dépôt d'or, s'est avérée être hautement reproductible, et est caractérisée par un faible bourrelet et un minimum de débris entourant le cratère.[94] Par ailleurs, l'ablation de la silice amorphe a été étudiée en focalisant le faisceau laser en face avant et arrière. [94, 133] La morphologie de l'ablation s'est avérée être significativement meilleure lorsque le laser est focalisé en face arrière de l'échantillon, avec une moindre quantité de débris déposés autour des cratères, des bords plus nets, et une plus petite taille de dommage atteignable.[133] En plus de cratères d'ablation, des « micro-vides » ont été créés lorsque le point focal est situé 2 à 4 μm sous la surface de l'échantillon, produisant ainsi des bulles à la surface.[133] Un exemple de dommage réalisé sur silice est présenté en **Figure I-23**.

L'analyse AFM de cratères à haute-fluence (5 fois le seuil), obtenus avec une impulsion unique sur verre borosilicaté en face avant, révèle un cratère à fond lisse, entouré d'un anneau, à l'extérieur duquel de fines lanières de matière fondue sont présentes et s'étendent en dehors de la zone d'ablation.[134] La hauteur du bourrelet augmente avec l'augmentation de la fluence laser et a été attribuée à la formation d'une fine couche liquide de matière qui, durant l'interaction, s'étire depuis le centre vers le bord du cratère d'ablation, suivie par une re-solidification de la matière au niveau de l'anneau.[134]

La morphologie pour une impulsion unique a également été étudiée pour les couches minces diélectriques,[135, 136] semi-conductrices [137, 138] et métalliques [139] déposées sur différents substrats. Comme avec les matériaux massifs, une gamme variée de morphologies d'ablation ont été observées en fonction de la fluence laser incidente. Pour des fluences près du seuil d'ablation, un gonflement ou déformation du film a été observé pour tous les matériaux,[135, 137, 140] le film se déformant en raison d'un changement de phase [137] ou disparaissant du substrat en raison d'un délaminage local.[135, 140] Un exemple de dommage réalisé sur un diélectrique est donné en **Figure I-23**.

Pour des fluences laser appropriées les films minces sont éliminés de la surface du substrat et ce pour tout type de matériau. Lorsque le seuil d'ablation du film est inférieur à celui du substrat, l'impulsion laser permet d'éliminer le film sans endommager le substrat (pour un tir unique [139] et multi tirs [11, 141]). Lorsque le seuil d'ablation du film est supérieur ou similaire à celui du substrat, le laser induit généralement un décollement du film s'accompagnant d'un endommagement du substrat (pour un tir unique [135] et multi tirs [142]) bien que dans certains cas, les dégâts du substrat soient limités pour des conditions laser appropriées [135]. Ce constat est aussi valable pour les composants multicouches. L'observation du cratère permet ainsi de dénombrer le nombre de couches présentes, celles-ci pouvant être éliminées du substrat sans l'endommager (cf. **Figure I-24**).[11] Il est à noter que différentes structures d'empilement impliquent des morphologies différentes.[91]

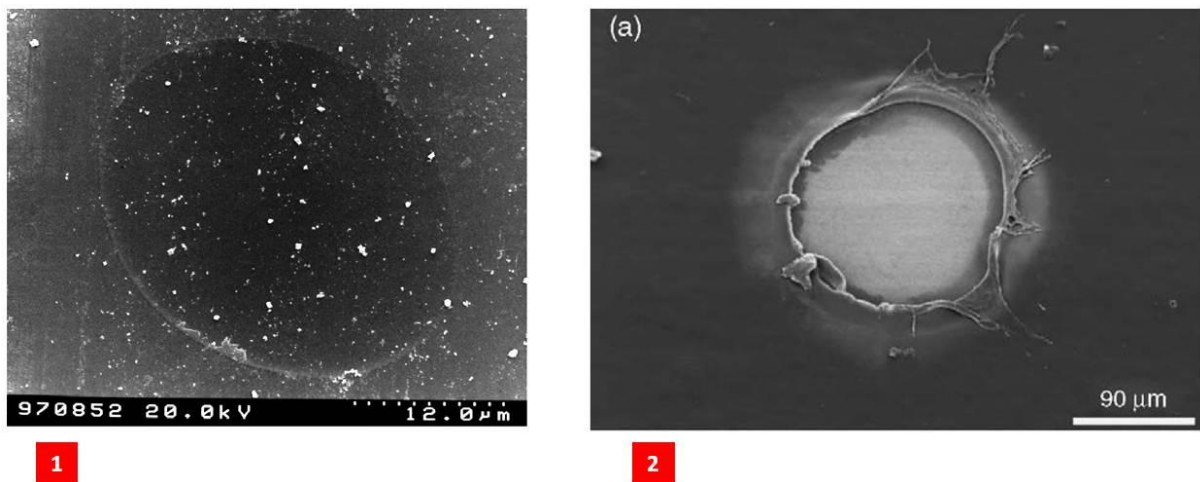
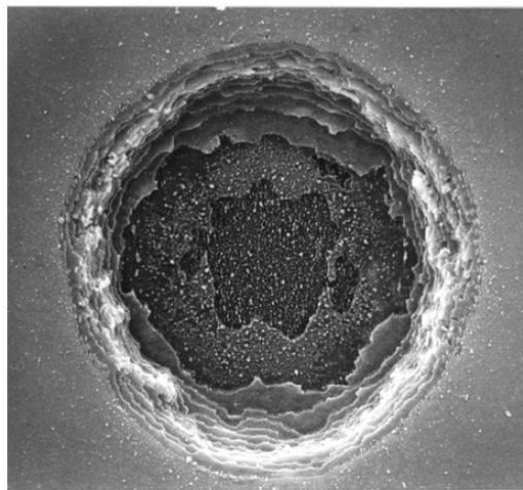


Figure I-23 : (1) Image SEM d'un dommage monotir réalisé sur silice.[143] (2) Image MEB d'un dommage réalisé sur une couche de PMMA déposée sur un substrat de Tungstène [135]

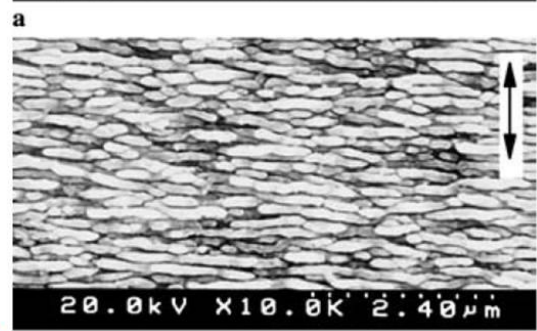
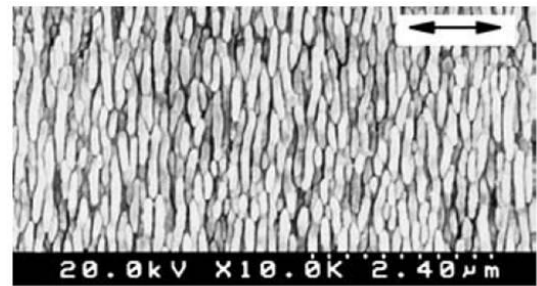
Une caractéristique commune des morphologies d'ablation produites avec des impulsions laser uniques ou multiples, polarisées linéairement ou circulairement, est la présence de structures de surface périodiques induites par laser (LIPSS) ou des ondulations de surfaces (ripples) dans les cratères d'ablation ou le long des canaux usinés. Ce phénomène est universel.[144, 145] En effet ces ripples caractéristiques ont été observées dans les diélectriques,[146, 147] semi-conducteurs (y compris le silicium) [148, 149], et les métaux.[150] L'amplitude des ripples est typiquement de l'ordre de la dizaine de nanomètres et leur formation se produit perpendiculairement à la polarisation du laser. Des ripples avec une périodicité semblable à la longueur d'onde de l'irradiation laser ont été observées

(basse fréquence spatiale LIPPS ou LSFL, 80 à 90 % de la longueur d'onde du laser), ainsi que des ripples avec une période inférieure à la longueur d'onde du laser (haute fréquence spatiale LIPPS ou HSFL~ 20 % de la longueur d'onde laser).[147, 148] Une variété de modèles a été proposé pour expliquer la formation de telles structures périodiques de surfaces, incluant ; l'absorption d'énergie inhomogène en raison de l'interférence entre lumière laser incidente et une onde diffusée issue de la rugosité de surface [151], la capture de défaut par solidification rapide de la fonte [152] et l'auto-organisation de la surface à l'état fondu [153]. À la lumière de ces modèles concurrents, le mécanisme de formation des ripples est encore une question ouverte.[148, 154]

En conclusion les impulsions femtoseconde conduisent à la présence simultanée de cratères d'ablation et de morphologies dites de « super surface », incluant des anneaux et protubérances. Les hautes fluences augmentent la variabilité dans la morphologie de l'ablation de tous les matériaux. Les morphologies d'ablation produites sur des échantillons avec des films minces incluent la déformation et un gonflement du film ainsi que l'enlèvement complet de celui-ci pour des fluences laser appropriées. Enfin, des structures de surface périodiques induites par laser (LIPSS) ou ripples peuvent être observées, et sont une caractéristique commune de l'ablation laser pulsée avec un rayonnement polarisé.



1



b

Figure I-24 : (1) Image MEB d'un dommage réalisé dans un miroir Ta₂O₅/SiO₂. [11] (2) Image SEM de ripples obtenus sur une couche de TiN, la flèche permet de visualiser l'orientation de la polarisation. [146].

G. Conclusion

La propagation d'impulsions femtoseconde dans un matériau diélectrique est un phénomène complexe, où dispersion et effets non linéaires jouent un rôle très important.

Les principaux mécanismes mis en jeu lors de l'interaction avec la matière sont de nature non linéaire. La contribution relative de la photoionisation et de l'avalanche électronique sont encore débattues aujourd'hui. Un grand nombre de modèles ont été développés afin de représenter au mieux chacun de ces phénomènes. Ces processus d'absorption de l'énergie s'accompagnent de la formation d'un plasma d'électrons libres, qui, du fait de ses propriétés, contribue au mécanisme d'endommagement.

Le processus exact conduisant à l'endommagement est sujet à controverse, dépendant vraisemblablement des propriétés du matériau, ainsi que des conditions de tests.

Les travaux menés par la communauté scientifique ont permis d'identifier bon nombre de paramètres influençant le seuil d'endommagement : durée de l'impulsion, nombre de tirs, fréquence de répétition, longueur d'onde, taille de faisceau. Cependant le nombre d'études menées sur couches minces diélectriques reste limité, la plupart des investigations étant menées sur substrat nu ou sur des composants multicouches spécifiques. La validité de certaines conclusions pour les couches minces demeure incertaine. Le grand nombre de paramètres intervenant dans le processus d'endommagement complique les comparaisons entre différents laboratoires. Le comportement de certains matériaux, tels que les mixtures, restent encore inconnus. Certains points ont par ailleurs été très peu étudiés comme l'influence des paramètres de dépôt ou le rôle de la structure (design, épaisseurs de couches ...).

Chapitre II

Modélisation du processus

d'endommagement dans les couches minces optiques

A. Introduction

Malgré des bases communes avec le substrat massif, l'endommagement des couches minces optiques présente des particularités qu'il convient de prendre en compte. En effet les couches minces optiques possèdent des propriétés optiques, mécaniques, thermiques et électroniques propres, très différentes des matériaux massifs, et qui peuvent affecter la résistance de ces composants sous irradiation laser femtoseconde.

Outre une différence de propriétés, les couches optiques sont le siège d'effets interférentiels. La répartition du champ électrique n'étant plus homogène, la génération d'électrons libres va par conséquent dépendre de la position z considérée au sein du film ou du composant. Les maxima de la densité électronique coïncident dès lors avec les maxima du champ électrique. Le choix du design à employer devient alors critique dans l'obtention de composants à haute tenue au flux, comme nous l'avons vu au paragraphe 2.5 (Chapitre I - F). L'amélioration de la résistance des composants optiques actuels nécessite par conséquent le développement d'un modèle théorique spécifique, capable de rendre compte de cette complexité.

Plusieurs travaux ont été menés dans ce sens. Jasapara et al. ont ainsi intégré un paramètre de correction au sein de l'équation de taux électronique, afin de prendre en compte les effets interférentiels. [101]. Malgré tout, certaines observations semblent indiquer un comportement plus complexe des couches minces, la répartition du champ ne parvenant pas à expliquer certaines différences de seuils observées.[119] Des variations ultra rapides des propriétés de réflexion et de transmission pour les couches minces durant une irradiation subpicoseconde ont notamment été mises en évidence expérimentalement et sont attribuées à la modulation du champ électrique au sein de la couche.[72, 155] Or ces variations ne peuvent actuellement pas être décrites par les modèles « classiques ».

L'explication de ce phénomène repose entre autre sur la modification de l'indice complexe de réfraction par la présence d'une forte densité d'électrons libres durant l'irradiation. Cette modification

d'indice, qui peut être modélisée à l'aide du formalisme de Drude, entraîne un changement de répartition du champ électrique, qui se répercute ensuite sur la densité électronique. Nous proposons dans cette étude d'intégrer ces effets transitoires au sein de l'équation de taux électronique pour disposer d'un modèle adapté aux couches minces optiques.

Une première partie sera consacrée au choix des modèles de photoionisation et d'avalanche adaptés à notre étude. Une seconde partie portera sur les phénomènes d'interférences et leur intégration dans l'équation de taux électronique. Ceci s'accompagnera d'une étude sur l'impact des différents paramètres de modélisation sur la valeur du seuil d'endommagement. Pour finir nous aborderons les effets transitoires au sein des couches et décrirons le modèle qui lui est associé. Ce modèle est également décrit dans l'article [156]

B. Choix des modèles appropriés

1. Cas de la photoionisation

Comme indiqué au chapitre I.C.2.1, deux différents régimes de photoionisation entrent en jeu, la MPI et l'effet tunnel. Pour chacun de ces régimes, différentes formulations peuvent être utilisées. Afin de choisir le modèle le plus approprié il est nécessaire de calculer pour chaque matériau utilisé dans cette étude la valeur du paramètre de Keldysh γ . Comme l'indique l'équation Eq. 20 cette valeur dépend de plusieurs paramètres: l'indice de réfraction, la largeur de bande interdite ou encore la masse de l'électron. Concernant la dernière valeur, il existe, comme nous avons pu le voir au chapitre I.C.2.1, différentes définitions. La méconnaissance de la valeur exacte de cette masse pour les couches minces, quelque en soit la définition, constitue un obstacle dans l'établissement d'un modèle précis. En effet les valeurs de masses effectives sont habituellement déterminées pour des couches minces extrêmement fines (épaisseur inférieure au nanomètre) au sein d'un empilement métal-oxyde-semi-conducteur [157, 158]. La masse effective est obtenue par modélisation de la densité de courant, générée par effet tunnel, en fonction de la tension appliquée. L'extrapolation de ces valeurs aux couches minces optiques est donc difficile.

Le **Tableau I-1** répertorie à titre indicatif différents matériaux sur lesquels nous avons travaillé ainsi que leurs propriétés. Les valeurs/ensembles de valeurs indiqués proviennent soit de la bibliographie, soit de mesures réalisées dans le cadre de ces travaux. Pour chaque matériau le paramètre de Keldysh est évalué en utilisant deux définitions du paramètre de masse : la masse effective et la masse effective réduite.

Matériau	Indice (1030nm)	m_e^* ($x.m_e$)	m_r^* ($x.m_e$)	Gap (eV)	Seuil à 518 fs (J/cm ²)	γ (m_e^*)	γ (m_r^*)
Substrat silice	1,45	0,5-1 [19, 62, 65, 70]	-	9	6,03	1,19-1,68	-
SiO ₂	1,45	0,5-1 [55]	2,2 [55]	7,54-8,3	5,34	1,21-1,72	2,55
HfO ₂	2	0,1-0,6 [55, 157, 158]	1,6 [55]	5,6	2,72	0,73-1,80	2,94
Nb ₂ O ₅	2,21	-	-	3,41	1,06	3,05 (m_e)	-
Ta ₂ O ₅	2,11	0,1-0,6 [55, 159]	1,9 [55]	4,1	1,55	0,86-2,11	3,75
ZrO ₂	2,09	0,6-4,08 [157, 160]	-	4,74	2,55	1,75-4,56	-

Tableau II-1 : Propriétés générales de différents matériaux diélectriques.

Ces résultats ne permettent pas de conclure quand à la nature exacte du mécanisme de photoionisation mis en jeu pour les différents matériaux testés. La valeur de γ s'avère très dépendante de la définition de la masse ainsi que de sa valeur. Les valeurs obtenues avec la masse effective sont proches de 1,5. Aucune approximation ne peut donc être établie. Par conséquent le taux d'électrons générés par la photoionisation doit être modélisé via le modèle complet de Keldysh (cf. Eq. 28). Un exemple de modélisation est donné en **Figure II-1**. Le calcul a été effectué pour une monocouche HfO₂ ($E_g = 5\text{eV}$, $n = 2$, $\lambda = 1030\text{nm}$ et $m = m_e$)

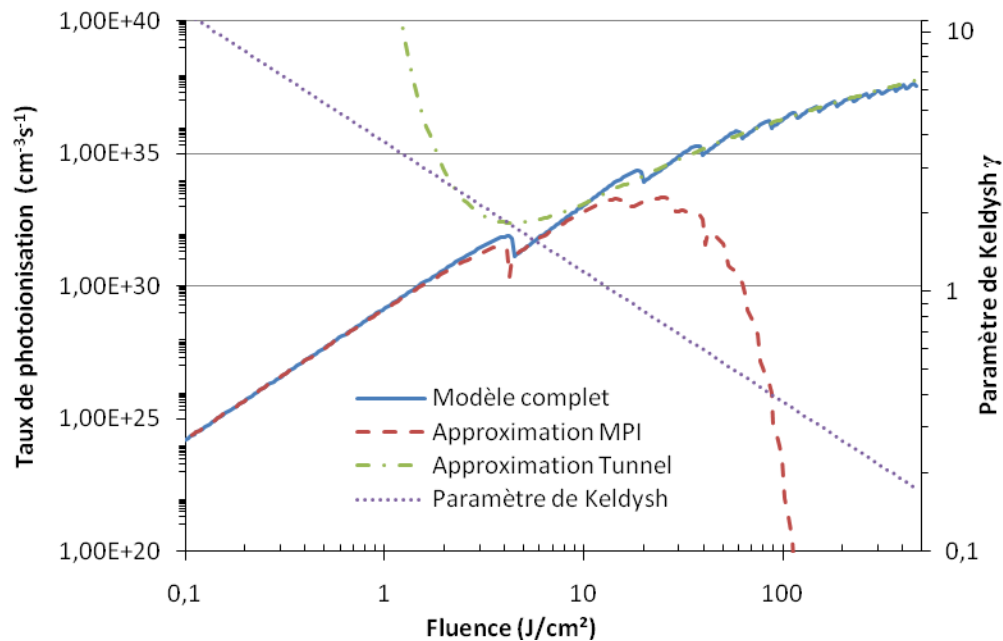


Figure II-1 : Taux d'ionisation en fonction de l'intensité pour une couche HfO₂ à 1030nm et 500 fs.

Ce graphe met en évidence l'inefficacité des approximations MPI et tunnel pour reproduire le modèle complet de Keldysh pour les valeurs de γ proches de 1,5. Le modèle complet s'avère donc le plus adapté et sera utilisé par la suite.

Cependant les valeurs des différents paramètres employés restent à ce jour peu connues, notamment concernant la valeur du paramètre de masse. Celui-ci est donc utilisé fréquemment en tant que paramètre d'ajustement.

2. *Cas de l'avalanche électronique*

Comme illustré au chapitre I.C.2.1, un grand nombre de modèles peuvent être employés pour modéliser le phénomène d'avalanche électronique. Ils se distinguent les uns des autres par leur degré de complexité.

L'approche la plus rigoureuse pour déterminer l'évolution de la densité électronique repose sur l'utilisation de l'équation de Boltzmann [62]. Celle-ci permet de prendre en compte différents processus microscopiques (interaction électron-phonon, distribution en énergie des électrons) intervenant sur l'évolution de la densité d'électrons libres. Cependant ce modèle, développé pour un substrat de silice, nécessite l'emploi d'un formalisme mathématique extrêmement complexe.

Une approche simplifiée, issue de l'équation de Fokker Planck, consiste à utiliser l'équation de taux électronique. [19] Le phénomène d'avalanche peut être intégré à cette équation suivant différents modèles. En effet Tien et al. [64] sont parvenus à décrire leurs résultats sur substrat de silice à l'aide du modèle d'avalanche de Thornber. Celui-ci comporte de nombreux paramètres (v_s , E_t , E_{phonon} et E_{KT}), qui sont connus uniquement pour la silice massive. La transposition de ce modèle aux couches minces est donc impossible.

Pour cette étude nous avons décidé d'utiliser le modèle de Drude. Outre sa simplicité de mise en œuvre, celui-ci utilise un faible nombre de paramètres, dont les valeurs sont pour la plupart connues, ou peuvent être mesurées. Son efficacité à modéliser les seuils d'endommagement a par ailleurs été démontré, notamment pour les couches minces optiques [19, 59].

C. *Couches minces optiques et effets interférentiels*

1. *Effets interférentiels*

Modéliser convenablement le comportement des couches minces optiques sous irradiation femtoseconde nécessite de tenir compte du comportement interférentiel de ces matériaux. Celui-ci induit une variation du champ électrique suivant la position z considérée au sein de la couche ou de l'empilement. Or la densité totale $N(t)$ d'électrons présents dans la bande de conduction dépend du champ à travers l'équation de taux électronique. $N(t)$ dépend donc également de z , et par conséquent du design employé. La répartition du champ électrique va donc influencer sur le seuil d'endommagement, comme indiqué au Chapitre I.F.2.5. Jasapara et al. ont été les premiers à mettre en évidence cette dépendance en régime femtoseconde.[101]

La solution proposée par Jasapara repose simplement sur l'utilisation de l'équation de taux électronique, dans lequel l'intensité laser incidente I_{inc} est corrigée d'un facteur ξ défini tel que :

$$\xi = \frac{I_{max}}{I_{inc}} \quad \text{Eq. 55}$$

Où I_{max} représente le champ maximal atteint à l'intérieur de la couche, le paramètre ξ étant une constante. Il s'agit ici d'un cas extrêmement simplifié. Dans un cas monocouche, la dépendance de ξ avec la position z considérée dans la couche peut être pris en compte de manière plus rigoureuse en effectuant une résolution analytique. [155]

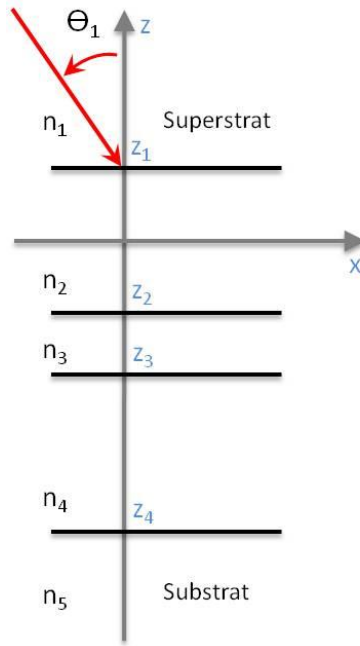


Figure II-2 : Représentation schématique d'un empilement multicouches éclairé par une onde plane (flèche rouge).

Dans notre étude, nous avons choisi de généraliser cette approche en utilisant le formalisme matriciel afin de prendre en compte la valeur locale de l'intensité dans un système multicouche arbitraire (nombre de couches, indice complexe,...) ceci en vue d'obtenir la variation de densité électronique dans le système multicouche $N(t,z)$ en fonction de t et de z . Cette méthode offre la possibilité de changer la polarisation ainsi que l'angle d'incidence de l'onde en entrée du composant. [161] L'objectif des prochaines lignes est de décrire ce modèle. Les notations employées sont issues du livre de R. Petit. [162].

Un empilement multicouches peut être représenté suivant la figure **Figure II-2**.

Le champ $U_j(z)$ dans la couche j est constitué d'une composante progressive et d'une composante rétrograde telles que :

$$U_j(z) = a_j^- e^{-i\beta_j z} + a_j^+ e^{i\beta_j z} = U_j^\pm(z) = a_j^\pm e^{\pm i\beta_j z} \quad \text{Eq. 56}$$

a_j^- et a_j^+ désignent deux constantes complexes et β_j est défini telle que :

$$\beta_j = \sqrt{k_j^2 - \alpha_1^2} = \sqrt{k_j^2 - (k_1 \sin \theta_1)^2} \quad \text{Eq. 57}$$

Avec :

$$k_j^2 = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_j \quad \text{Eq. 58}$$

Soit h l'épaisseur d'une couche. Si les deux plans $z = z_0$ et $z = z_0 + h$ appartiennent au milieu j alors :

$$U_j^\pm(z_0 + h) = U_j^\pm(z_0) e^{\pm i\beta_j h} \quad \text{Eq. 59}$$

Soit le dioptré $z = z_j$ séparant les milieux j et $j+1$. Les relations de passage entre ces deux milieux sont alors pour le cas transverse électrique (TE) :

$$U_j^-(z_j) + U_j^+(z_j) = U_{j+1}^-(z_j) + U_{j+1}^+(z_j) \quad \text{Eq. 60}$$

$$-\beta_j U_j^-(z_j) + \beta_j U_j^+(z_j) = -\beta_{j+1} U_{j+1}^-(z_j) + \beta_{j+1} U_{j+1}^+(z_j) \quad \text{Eq. 61}$$

Pour le cas transverse magnétique (TM) la relation Eq. 60 est inchangée, mais il faut remplacer respectivement β_j et β_{j+1} par β_j/n_j^2 et β_{j+1}/n_{j+1}^2 dans Eq. 61. Il est commode d'utiliser une notation matricielle pour écrire les égalités sous une forme plus condensée. Soit \vec{U}_j la matrice colonne (ou vecteur) de composantes U_j^- et U_j^+ .

On vérifiera que :

$$\vec{U}_j(z_0 + h) = C_{j,h} \vec{U}_j(z_0) \quad \text{Eq. 62}$$

Et qu'à la traversée du dioptré $z = z_j$:

$$\vec{U}_j(z_j) = T_j \vec{U}_{j+1}(z_j) \quad \text{Eq. 63}$$

Où $C_{j,h}$ et T_j sont des matrices carrées 2x2 définies comme suit :

$$C_{j,h} = \begin{vmatrix} e^{(-i\beta_j h)} & 0 \\ 0 & e^{(i\beta_j h)} \end{vmatrix} \text{ et } T_j = \begin{vmatrix} s_j & d_j \\ d_j & s_j \end{vmatrix} \quad \text{Eq. 64}$$

$$s_j = \frac{p_j \beta_j + p_{j+1} \beta_{j+1}}{2 p_j \beta_j} \text{ et } d_j = \frac{p_j \beta_j - p_{j+1} \beta_{j+1}}{2 p_j \beta_j} \quad \text{Eq. 65}$$

Le paramètre p_j rend compte de la polarisation ; par définition :

$$p_j = 1 \text{ en TE ; } p_j = \frac{1}{n_j^2} \text{ en TM} \quad \text{Eq. 66}$$

Le champ se déduit alors par de simples produits matriciels :

$$\vec{U}_1(z_1) = M \vec{U}_{j+1}(z_j) \quad \text{Eq. 67}$$

Avec :

$$M = T_1 C_2 T_2 C_3 T_3 \dots C_j T_j \quad \text{Eq. 68}$$

Le coefficient de réflexion en champ et celui de transmission de l'ensemble du composant s'obtiennent simplement par :

$$r = \frac{M_{21}}{M_{11}} \text{ et } t = \frac{1}{M_{11}} \quad \text{Eq. 69}$$

Rappelons que du point de vue de l'intensité le coefficient de réflexion et de transmission s'écrivent :

$$R = r.r^* \text{ et } T = \frac{n_s}{n_0} t.t^* \quad \text{Eq. 70}$$

n_s et n_0 correspondent respectivement aux indices de réfraction de l'air et du substrat.

Le paramètre de correction $\xi_j(z)$ pour chaque couche est quant à lui calculé suivant l'expression :

$$\xi_j(z) = \left\{ \frac{|\vec{U}_j(z)|}{|\vec{U}_1^+(z)|} \right\}^2 \quad \text{Eq. 71}$$

Où \vec{U}_1^+ correspond au champ incident. L'intensité locale s'exprime alors telle que :

$$I_{loc}^j(t, z) = I_{inc}(t) \xi_j(z) \quad \text{Eq. 72}$$

A l'aide de ce formalisme, l'évolution de la densité électronique $N^j(t, z)$ pour chaque couche j peut être décrite par l'équation :

$$\frac{dN^j(z, t)}{dt} = W_{AV}^j [\xi_j(z) I_{inc}(t), N^j] + W_{PI}^j [\xi_j(z) I_{inc}(t)] - W_{REL}^j [t, N^j] \quad \text{Eq. 73}$$

Afin d'illustrer l'intérêt du formalisme matriciel, l'évolution du champ électrique et de $N(z, t)$ en fonction de l'épaisseur z considérée est représenté pour différents design : une monocouche HfO_2 d'épaisseur $\lambda/2$ (**Figure II-3**), un antireflet (**Figure II-4**) constitué d'un empilement Verre/2L0,5H1,25L/Air et un miroir de 27 couches HR (**Figure II-5**). Chacun de ces composants est destiné à être utilisé pour une longueur d'onde de 1030nm, H correspondant à une couche HfO_2 ($n_H=2,1$, $E_g = 5,1$, $m_{eff}=0,5$) d'épaisseur $\lambda/4$ et L à une couche SiO_2 ($n_L=1,5$, $E_g = 8,4$) d'épaisseur $\lambda/4$.

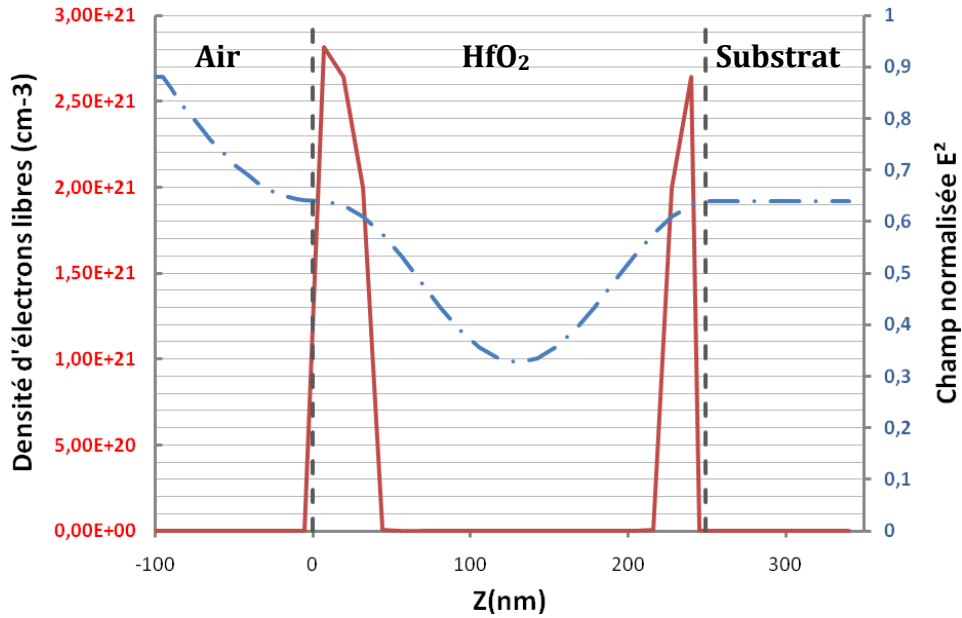


Figure II-3 : Champ électrique normalisé (trait pointillé) et densité électronique (trait continu) correspondante en fonction de la distance z , cas d'une monocouche HfO_2 d'épaisseur $\lambda/2$. Seuil théorique à 500fs= 2,7J/cm².

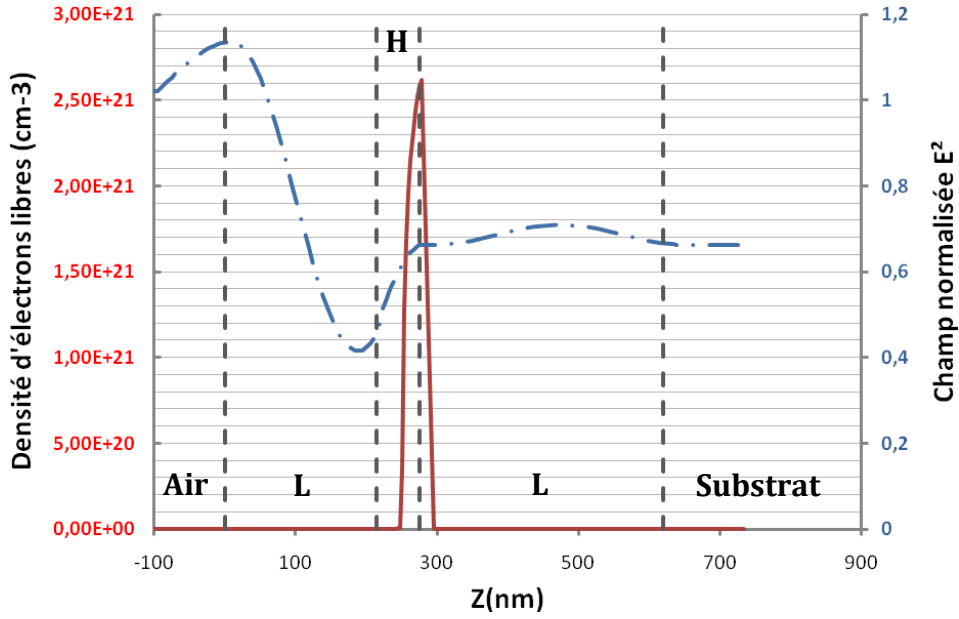


Figure II-4 : Champ électrique normalisé (trait pointillé) et densité électronique (trait continu) correspondante en fonction de la distance z . Cas d'un antireflet. Seuil théorique à 500fs = 2,6J/cm².

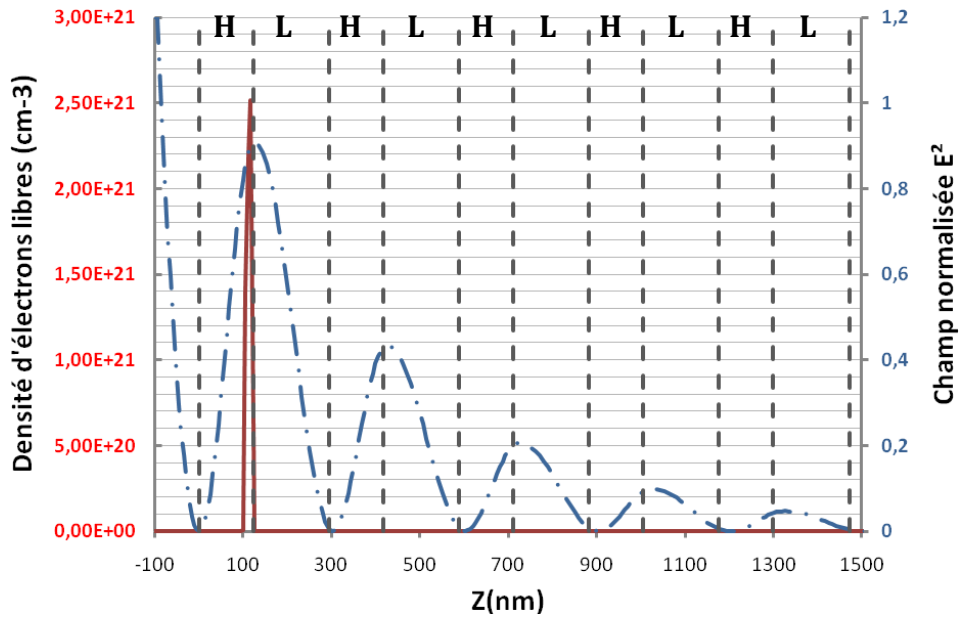


Figure II-5 : Champ électrique normalisé (trait pointillé) et densité électronique (trait continu) correspondante en fonction de la distance z . Cas d'un miroir. Seules les 10 premières couches sont représentées. Seuil théorique à 500fs = 1,9J/cm².

Ces calculs ont été effectués dans des conditions d'éclairement permettant d'obtenir une densité d'électrons libres égale à la densité critique. Le champ au sein de chaque couche j est calculé à l'aide du formalisme matriciel. Le carré normalisé du champ est alors représenté en fonction de z pour chaque composant (trait pointillé). A partir de ces valeurs l'équation Eq. 73 est intégrée en fonction du temps sur l'ensemble de l'impulsion. On obtient ainsi la répartition de la densité totale d'électrons libres $N(z)$ (représenté en trait continu). Comme le montrent ces différentes figures, la répartition du

champ électrique dépend fortement du design employé. Cette dépendance affecte la répartition de la densité électronique, et donc le seuil d'endommagement, comme le montrent les valeurs théoriques de seuils.

2. Paramètres de l'équation de taux électronique classique

L'obtention de seuils d'endommagement via l'équation Eq. 73 nécessite l'utilisation de nombreux paramètres. Or il existe pour chacun d'entre eux un grand nombre de valeurs possibles. Afin de déterminer quels sont les paramètres critiques, une étude comparative a été menée en faisant varier chacun de ces paramètres et en évaluant l'impact de cette variation sur le seuil d'endommagement. Les intervalles de valeurs ont été choisis en fonction des données issues de la bibliographie. Ces simulations ont été effectuées à partir de l'équation de taux électronique présentée ci dessus (W_{PI} = modèle complet de Keldysh, W_{AV} = modèle de Drude, $W_{REL}=N/\rho$ avec ρ temps de relaxation) pour une monocouche HfO_2 d'épaisseur $\lambda/2$ avec une durée d'impulsion de 500fs. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Paramètres	Gamme de valeurs	Impact sur le seuil (%)
Indice de réfraction n_0	1,85-2,1 (11%)	10
Largeur de bande interdite E_g	5,1-5,8 eV (11%)	15
Masse effective m_e^*	0,1-0,5 m_e (50%)	48
Temps de relaxation ρ	200-500fs (25%)	10
Densité critique N_c dépendante ou non de n_0	$N_c-N_c(n_0)$	10

Tableau II-2 : Impacts de différents paramètres sur le seuil d'endommagement. Le calcul est effectué pour une monocouche HfO_2 d'épaisseur $\lambda/2$ avec une durée d'impulsion de 500fs. Le pourcentage de variation correspond à la différence de seuils calculés pour les deux valeurs extrêmes de chaque paramètre.

D'après ces résultats, l'impact de chaque paramètre sur le seuil théorique est relativement faible car étant du même ordre que la variation entre les bornes extrêmes de la gamme de calcul. On note cependant que la masse effective m_e^* pour une monocouche HfO_2 présente une importante dispersion, entraînant une différence de seuil d'endommagement calculé de près de 50%. Cette valeur étant inconnue pour les composants utilisés dans cette étude, la masse effective m_e^* sera utilisée comme variable d'ajustement. De même le temps de relaxation ρ demeure inconnu. Les travaux de Mero et al. indiquent que ce paramètre dépend du matériau considéré. [14] Il sera donc utilisé également en temps que paramètre d'ajustement. Enfin il est important de noter que l'introduction de l'indice de réfraction dans la définition de la densité critique conduit à une variation négligeable du seuil d'endommagement. C'est donc cette définition qui sera utilisée par la suite.

D. Prise en compte des effets transitoires

Le développement d'un modèle adapté aux couches minces optiques en régime subpicoseconde s'avère nécessaire car les solutions nanosecondes ne peuvent être transposées à ce régime.

Comme nous avons pu le constater au Chapitre I E.1, la densité de porteurs présents peut affecter l'indice complexe du matériau. Ces changements peuvent conduire à une modification de la répartition du champ électrique au sein d'une couche durant le passage de l'impulsion. Pour les zones correspondant à un pic du champ électrique (cf. **Figure II 3-5**), la réponse optique du matériau diélectrique causée initialement par les électrons liés va graduellement acquérir un comportement de type métal en raison de la présence de porteurs libres. Ceci peut conduire à un changement important de la répartition du champ électrique au cours de l'impulsion ainsi que des prédictions obtenues avec les modèles appliqués aux couches minces. L'évolution ultrarapide des propriétés de réflexion et de transmission pour les couches minces durant une irradiation subpicoseconde a été démontrée expérimentalement et est attribuée à la modulation du champ électrique au sein de la couche.[72, 155]

Dans le cadre de cette étude nous prenons en compte la dépendance de l'indice complexe avec la densité électronique N à l'aide de l'équation Eq. 45. Cela revient donc à prendre en compte les non-linéarités induites proches du seuil d'endommagement. Tout ceci peut être obtenu en incorporant les variations temporelles et spatiales du champ électrique dans l'équation de taux électronique, conduisant ainsi à l'expression suivante :

$$\frac{dN^j(z,t)}{dt} = W_{AV}^j \left[I_{loc}^j(z,t,N^j), N^j \right] + W_{PI}^j \left[I_{loc}^j(z,t,N^j) \right] - W_{REL}^j \left[t, N^j \right] \quad \text{Eq. 74}$$

Avec l'indice j se référant à la couche j de l'empilement. Afin de résoudre cette équation chaque couche j de l'empilement peut être divisée en sous couches à la position z_i , chaque sous couche étant caractérisée par sa densité électronique, N_i et son indice de réfraction, $n_i(N_i)$. Le problème est alors équivalent à un composant multicouche dans lequel le champ électrique doit être recalculé à chaque itération t de l'équation Eq. 74. Cette approche nécessite l'utilisation d'équations différentielles couplées, qui sont résolues numériquement. Une impulsion temporellement gaussienne est considérée dans nos études mais des formes arbitraires peuvent être implémentées (prise en compte du piédestal d'une impulsion par exemple).

Cependant plusieurs approximations fortes sont utilisées. L'impulsion est considérée comme ayant une dispersion spectrale négligeable, constituant ainsi une limite de notre approche pour les systèmes multicouches. Par ailleurs la largeur spatiale de l'impulsion doit être grande devant la taille de la couche étudiée, le champ stationnaire étant utilisé dans l'empilement. Afin de mieux rendre compte de l'intérêt de ce modèle, des exemples de calculs seront abordés au Chapitre IV .

E. Conclusion

Le comportement spécifique des couches minces optiques nécessite le développement d'un modèle adapté. Afin de prendre en compte les effets interférentiels et les effets transitoires l'équation de taux électronique a été modifiée en y incorporant la dépendance de l'indice de réfraction complexe avec la densité électronique à l'aide du formalisme de Drude.

Dans le cadre de cette étude le taux de photoionisation est modélisé suivant le modèle complet de Keldysh. En effet, le calcul du paramètre de Keldysh pour différents matériaux donne des valeurs proches de 1,5, indiquant qu'aucune approximation ne peut être effectuée à 500 fs. Le taux d'avalanche est quant à lui modélisé suivant le modèle de Drude, qui allie simplicité de mise en œuvre et un faible nombre de paramètres inconnus.

La méconnaissance de la masse effective de l'électron pour les couches minces optiques peut conduire à des variations théoriques de seuils de plus de 50 %, notamment dans le cas d'une monocouche HfO_2 . Elle sera donc utilisée par la suite en tant que paramètre d'ajustement.

Les effets interférentiels influent fortement sur la répartition de la densité électronique, et plus précisément sur la localisation des maxima de la densité. L'utilisation du formalisme matriciel permet d'intégrer ces effets dans l'équation de taux électronique, la rendant ainsi adaptable à tout type de composant.

Outre sa simplicité de mise en œuvre, le modèle développé dans cette étude intègre pour la première fois les effets transitoires qui ont lieu durant l'interaction entre l'empilement et le faisceau laser.

Chapitre III

Développement d'un banc d'interaction laser-matière

A. Introduction

Comme nous avons pu le constater au Chapitre I , le seuil d'endommagement laser dépend d'un grand nombre de paramètres (longueur d'onde, durée d'impulsion, taille du faisceau ...) Le seuil mesuré va également dépendre du mode de test employé ainsi que du moyen de détection et donc du critère d'endommagement retenu. Ces multiples dépendances conduisent à d'importants écarts de mesure entre valeurs issues de différents laboratoires. Le cas des couches minces est encore plus complexe : l'épaisseur, le nombre de couches, le design, où encore la technique de dépôt employée, peuvent également influencer. L'impulsion laser en elle-même constitue une autre source d'erreur. De nombreux phénomènes peuvent perturber les propriétés d'une impulsion femtoseconde durant sa propagation (dispersion, autofocalisation, automodulation de phase). Une grande prudence est donc nécessaire dans la mise en place d'un banc d'endommagement. L'établissement d'une procédure de test parfaitement définie est également nécessaire.

Dans ce chapitre, nous décrivons les techniques mises en œuvre afin de spécifier les mesures d'endommagement laser. Après avoir défini les différentes procédures de test de tenue au flux, nous décrivons le montage expérimental d'endommagement laser développé au cours de cette thèse. Nous caractériserons ensuite la source laser d'un point de vue spatial, temporel et énergétique afin de maîtriser au mieux les mesures de tenue au flux. Les barres d'erreurs ainsi que la définition de l'endommagement laser seront également détaillés. Pour finir l'impact des conditions de test sur le caractère déterministe de l'endommagement laser des couches minces sera étudié et comparé à celui du substrat massif.

B. Définition du seuil d'endommagement et procédure de test

L'étude systématique de la tenue au flux laser des composants optiques requiert le suivi de procédures bien définies. Le principe général des mesures consiste à irradier le matériau à différentes fluences et une analyse des zones testées permet de conclure quant à la présence ou non d'endommagements. Deux approches différentes peuvent alors être envisagées : une approche statistique ou une approche globale.

1. Approche statistique

L'approche statistique consiste à caractériser la tenue au flux des matériaux par leur probabilité d'endommagement en fonction de la fluence (densité surfacique d'énergie) incidente sur l'échantillon. Le caractère statistique des mesures, toujours observé pour les durées d'impulsions nanoseconde, peut être expliqué par la présence de défauts initiateurs de l'endommagement dans le matériau. L'existence d'une distribution aléatoire de centres précurseurs dans le matériau entraîne ainsi une dispersion dans les probabilités d'endommagement obtenues expérimentalement (cf. **Figure III-1**). La probabilité d'endommagement peut être liée à la probabilité de présence sous le faisceau laser d'un précurseur dont le seuil de claquage est inférieur à la fluence d'irradiation. En régime femtoseconde, le matériau présente un comportement quasi "idéal", la courbe de probabilité d'endommagement se rapproche d'une fonction échelon : il suffit de fournir assez d'énergie pour provoquer un endommagement et ceci quelque soit le site irradié. Malgré cette différence, l'approche statistique est aussi utilisée en régime ultracourt. L'emploi de cette méthode standardisée permet en effet d'établir facilement des comparaisons entre régime nanoseconde et femtoseconde, entre les résultats obtenus par différents laboratoires, mais également dans des cas intermédiaires, notamment le régime picoseconde comme c'est le cas dans nos études.

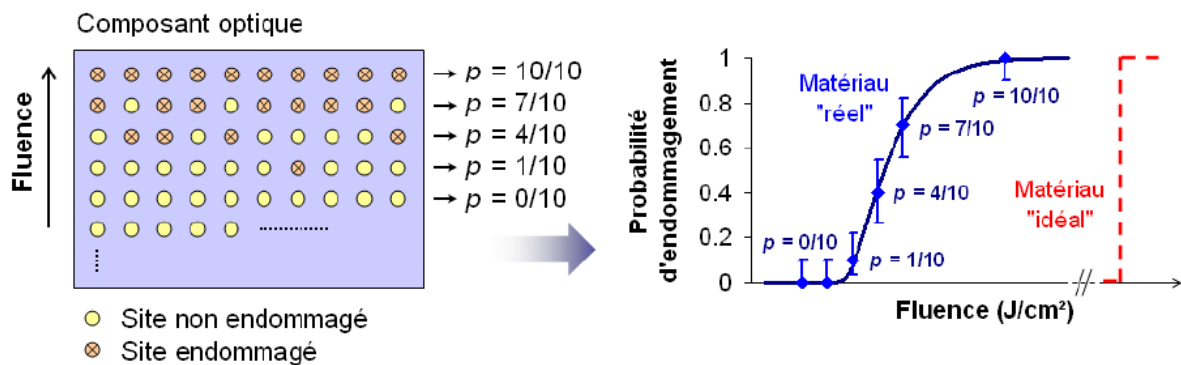


Figure III-1 : Principe d'une mesure statistique de tenue au flux laser : n sites sont testés pour chaque fluence (ici $n = 10$). La probabilité d'endommagement p du matériau est alors donnée par $p = k/n$ avec k le nombre de sites endommagés. Cette approche permet d'obtenir une courbe de probabilité d'endommagement du composant en fonction de la fluence d'irradiation laser.

1.1.Procédure 1on1

La procédure 1-on-1 est définie par la norme ISO 11254-1.[163] Pour une fluence donnée, n sites indépendants sont irradiés successivement. Chaque site est irradié par un seul tir laser (**Figure III-2**). Une observation appropriée permet d'identifier chaque site comme endommagé ou non. La probabilité d'endommagement p du matériau à cette fluence est alors calculée par le rapport du nombre de sites endommagés k sur le nombre de sites testés n (**Figure III-2**). Une courbe de probabilité d'endommagement du matériau peut être obtenue en reproduisant cette procédure pour différentes valeurs de fluence. Ce mode de test est couramment utilisé, car il apparaît comme étant simple à interpréter. En effet, contrairement aux procédures S-on-1 et R-on-1 explicitées ci-dessous, aucun

"effet mémoire" du matériau n'est sollicité. Ce mode de test est par contre très différent des conditions normales d'utilisation des couches minces optiques.

1.2.Procédure Son1

La procédure S-on-1 est définie par la norme ISO 11254-2 .[164] Comme dans le cas du mode 1-on-1, n sites indépendants sont irradiés pour différentes fluences. En revanche, chaque site est irradié par des tirs répétés à fluence constante jusqu'à endommagement ou jusqu'à ce que le nombre maximal de tirs S soit atteint (**Figure III-2**). La revue écrite par Chmel met en avant l'effet "mémoire" de certains matériaux vis à vis des tirs laser successifs.[102] L'accumulation de tirs peut fragiliser le composant et induire un claquage à des fluences d'irradiation plus faibles que le seuil obtenu en monocoup. On parle de *fatigue* du matériau. Le seuil de tenue au flux varie alors avec le nombre de tirs.

Ce mode de test est donc très intéressant pour étudier le comportement de fatigue des matériaux. Il permet en particulier de déterminer le seuil d'endommagement fonctionnel des composants sous tirs cumulés, primordial pour leur utilisation.

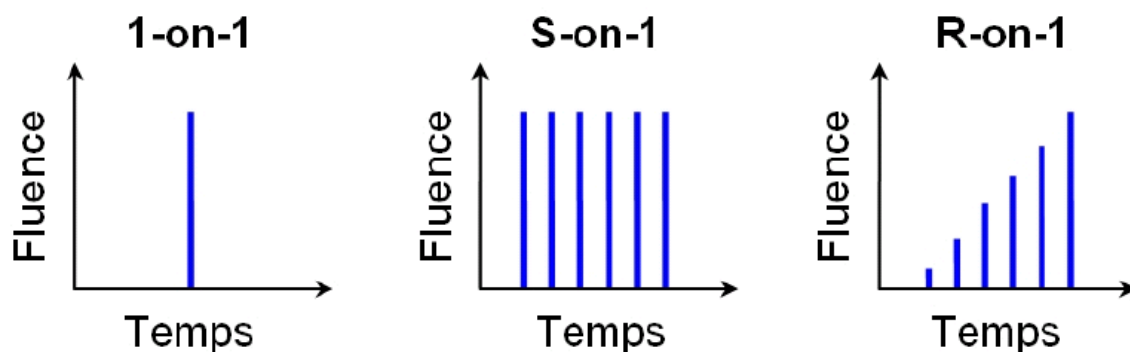


Figure III-2 : Représentation schématique de l'énergie vue par un site pour les différentes procédures de test : 1on1, Son1 et Ron1.

1.3.Procédure Ron1

La procédure R-on-1 consiste à irradier sous tirs répétés n sites indépendants avec une rampe d'énergie jusqu'à endommagement (**Figure III-2**). Chaque site testé donne une valeur du seuil d'endommagement. Ce test permet donc de limiter la taille de la zone testée. Cette méthode est intéressante pour l'étude de composants de petites dimensions. Notons qu'une courbe de probabilité R-on-1 peut également être obtenue par ces mesures en traçant la probabilité d'endommagement cumulée en fonction de la fluence. En revanche, l'interprétation des résultats n'est pas aisée à cause des paramètres supplémentaires mis en jeu (fluence initiale, pente de la rampe de fluence,...). De plus, aucune norme ne définit à ce jour ces paramètres, rendant très difficiles les comparaisons des résultats issus de mesures différentes. Ces paramètres peuvent modifier la tenue au flux laser des composants par des "effets mémoire" du matériau. Sur certains composants, le seuil d'endommagement obtenu peut être supérieur à celui en mode 1-on-1. Cette augmentation du seuil de tenue au flux par pré-

irradiation laser à des fluences plus faibles que la valeur de seuil est appelé *conditionnement laser*. Le mode R-on-1 est donc notamment utilisé pour caractériser l'aptitude au conditionnement des matériaux.

Peu de matériaux sont identifiés comme possédant cette propriété. Nous pouvons notamment citer les travaux de Wolfe et al. qui ont conduit au dépôt d'un brevet en 1995 sur le conditionnement d'empilements diélectriques à 1064 nm.[165]

2. Approche globale : Procédure Raster Scan

L'approche globale de la caractérisation de l'endommagement laser consiste à irradier l'ensemble du composant afin de révéler tous les défauts présents. Cependant, dans le cas d'optiques de grandes dimensions, le faisceau laser de test ne peut pas toujours être de taille similaire au composant à tester. Une procédure dite "Raster-scan", schématisée sur la **Figure III-3**, a été développée pour simuler un faisceau de grande dimension au moyen d'un faisceau plus petit. Elle consiste à irradier de façon quasi uniforme la surface optique par recouvrement de faisceaux laser. Les dommages initiés sont ensuite comptés et associés à la fluence d'irradiation, permettant de représenter la densité de dommages en fonction de la fluence (cf. **Figure III-3**). Par ailleurs, L. Lamagnère et al. proposent également une mesure statistique permettant d'obtenir des densités de dommages indépendantes de la forme, de la dimension et des fluctuations du faisceau laser de test.[85]

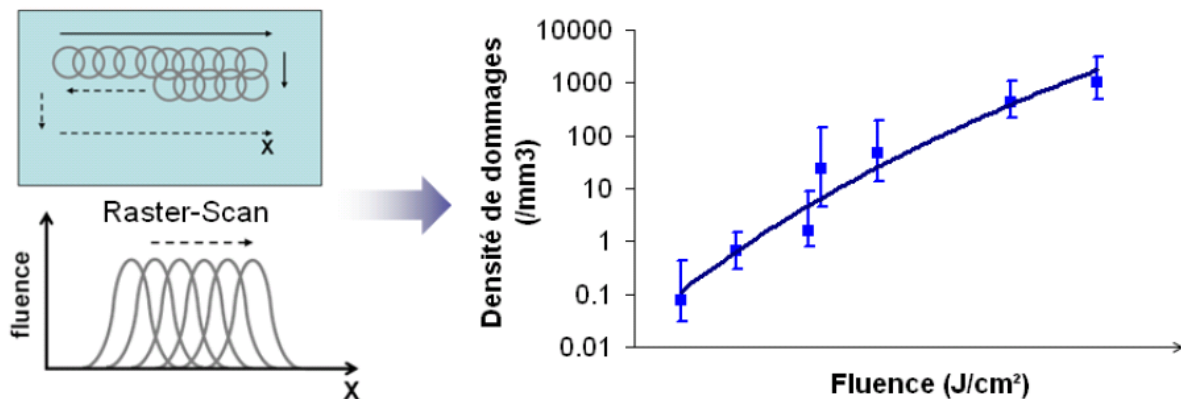


Figure III-3 : Schéma de principe d'une irradiation laser d'un composant optique en mode Raster scan au moyen d'un faisceau gaussien. Représentation de la densité de dommages en fonction de la fluence.

Cette approche globale a l'avantage de tenir compte de l'ensemble des défauts des composants et en particulier de révéler des défauts présents en très faible densité. Elle permet donc d'obtenir le seuil fonctionnel de tenue au flux laser des optiques. Notons que la mise en place d'une telle procédure n'est pas adaptée ici à l'étude multi-paramètres de différents composants qui sont de petites dimensions. Par la suite, seule l'approche statistique sera utilisée.

Nous avons choisi d'utiliser la procédure 1 on 1 pour tester nos échantillons. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de trouver le seuil d'endommagement d'un échantillon avec une grande précision, tout en évitant les effets d'incubation ou de fatigue qui sont connus pour survenir dans les

matériaux diélectriques à l'ensemble des différents régimes temporels. Les mécanismes physiques d'incubation peuvent être très différents, dépendants de la durée d'impulsion et du taux de répétition, ce qui rend difficile l'interprétation des données de tenue au flux. L'inconvénient de la technique 1 on 1 est qu'une large quantité de points est nécessaire pour obtenir une bonne précision.

C. Dispositif expérimental (banc, source laser, contrôle/commande)

Comme nous l'avons vu au Chapitre I l'interaction laser-matière est un phénomène très complexe de par la multiplicité des mécanismes pouvant intervenir. L'endommagement laser d'un matériau dépend ainsi de nombreux paramètres fixés par les conditions du test : longueur d'onde d'irradiation, durée d'impulsion, nombre de tirs, fréquence de répétition, taille du faisceau. Il n'existe donc pas de valeur absolue de tenue au flux laser pour un matériau donné. C'est pourquoi la description et la maîtrise des conditions de test sont très importantes.

1. Présentation du banc

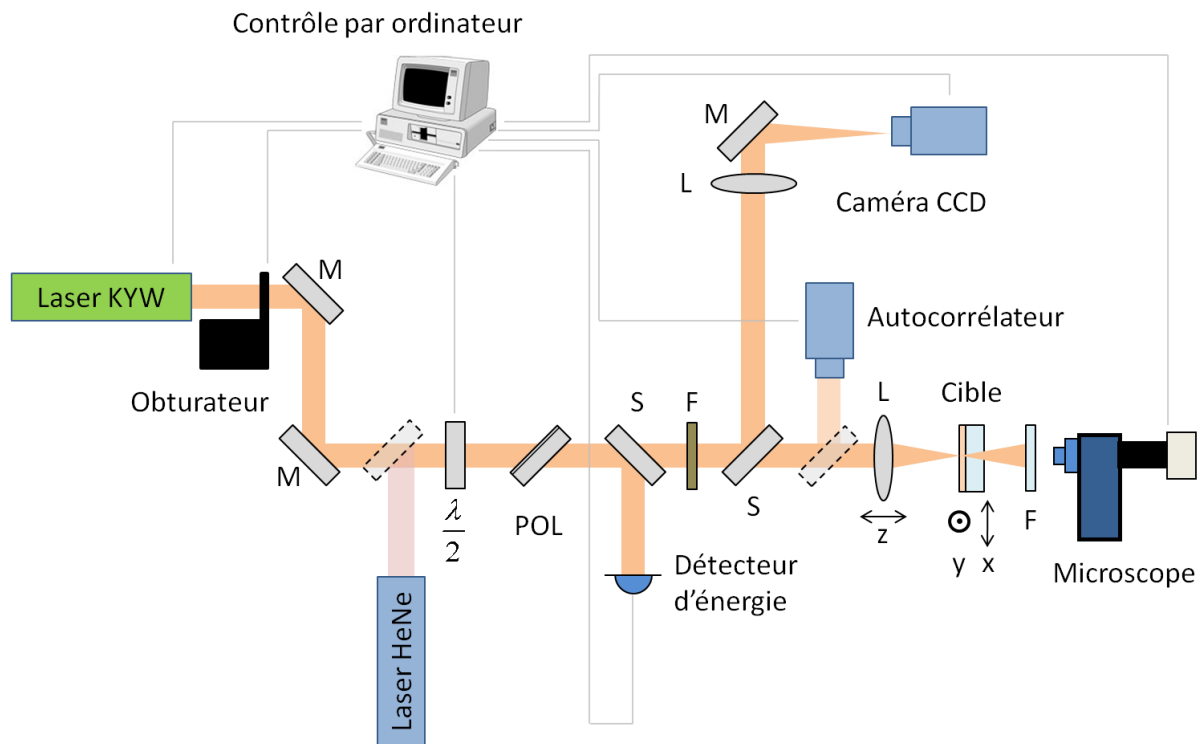


Figure III-4 : Schéma du dispositif expérimental de tenue au flux laser. M miroir, POL polariseur, S séparatrice, F filtres, L lentilles, miroirs basculables représentés en pointillés.

Le dispositif expérimental décrit en **Figure III-4** permet de réaliser des mesures de tenue au flux laser en régime pulsé femtoseconde pour des durées d'impulsions allant de 500 fs à plus de 3 ps pour une longueur d'onde centrale de 1030nm.

L'énergie des impulsions laser est contrôlée par une lame demi-onde ($\lambda/2$) fixée sur un moteur rotatif suivi d'un polariseur couche mince. Une lame de prélèvement envoie alors une partie du faisceau incident (typiquement 5%) sur un détecteur pyroélectrique (Ophir PE9 F) permettant de mesurer l'énergie à chaque tir laser. Ce détecteur est calibré en insérant sur le trajet principal du faisceau un second détecteur pyroélectrique (Ophir PE10 BB). Finalement, le faisceau laser (polarisé linéairement) est focalisé plus ou moins fortement sur l'échantillon à l'aide d'une lentille plan-convexe ou d'un objectif à miroir. Les tests sont effectués en incidence normale (ou avec un angle spécifique si nécessaire). Le réglage de la focalisation est assuré par déplacement de la lentille à l'aide d'une platine de translation motorisée. Un shutter mécanique permet de réaliser des tests monotir et multitirs.

L'échantillon est fixé sur une platine motorisée XY de façon à pouvoir le déplacer dans le plan orthogonal à la direction d'irradiation laser afin de réaliser une matrice de sites. Les endommagements sont détectés in situ par un microscope Nomarski équipé d'un objectif x50 à longue distance de travail (50X Mitutoyo Plan Apo SL Infinity-Corrected Objective), et d'une caméra CCD (COHU HIGH PERFORMANCE CCD). Un tel dispositif permet de contrôler l'état de la surface en temps réel et d'éliminer les détections erronées. Il offre par ailleurs la possibilité de caractériser directement la morphologie de l'endommagement et d'évaluer le diamètre du dommage. La détection est automatisée par traitement d'images (comparaison de l'image du site avant et après tir laser). La zone visualisée a pour dimension 230x173 μ m.

L'ensemble du banc de mesure est entièrement automatisé à l'aide d'un programme développé avec le logiciel LabVIEW qui contrôle :

- le pilotage de la source laser
- la rotation de la lame demi-onde pour faire varier l'énergie du faisceau d'irradiation
- l'acquisition de l'énergie pour chaque impulsion
- la position de l'échantillon pour réaliser la matrice de sites
- l'acquisition et le traitement des images de la caméra pour la détection des dommages

Ce programme permet la mesure de tenue au flux laser selon la procédure 1-on-1. L'automatisation du banc garantit une bonne répétabilité des mesures et rend possible les études avec un grand nombre de tirs par énergie pour lesquelles le temps de test est très long.

2. Détection des dommages

La détection de l'endommagement est un point important de la métrologie. Comme nous avons pu le constater au Chapitre III A différentes techniques peuvent être utilisées selon les composants testés et les tailles de faisceaux choisies. Dans le cas où l'endommagement a lieu dans un plan donné du composant (lorsque le faisceau est fortement focalisé ou lorsque l'endommagement a lieu en surface), l'échantillon peut être observé in-situ par microscopie optique. Selon l'objectif utilisé, cette technique

permet de visualiser des endommagements de petites dimensions (inférieurs au micron), néanmoins sur une profondeur de champ très courte.

Les endommagements sont détectés in-situ par rétrodiffusion grâce à une lampe halogène qui vient éclairer l'échantillon. Un filtre de protection coupant la longueur d'onde de la source laser est placé devant le dispositif de visualisation afin de ne pas endommager la caméra qui se trouve sur l'axe optique du laser de puissance.

L'automatisation de la détection est effectuée par traitement d'images en comparant l'image du site irradié prise avant et après tir laser (**Figure III-5**). Un algorithme réalise la soustraction absolue des deux images. Un filtre est ensuite appliqué afin d'éliminer le bruit. Après un processus de binarisation le programme détermine le nombre de pixels blancs et le compare à une valeur seuil définie par l'utilisateur. Un dommage est détecté si ce seuil est dépassé. Un programme d'ajustement du niveau de gris moyen, intégré au programme de test, permet de garantir un même éclairage pour tous les échantillons.



Figure III-5 : Détection in situ d'un endommagement par soustraction des images prises avant et après irradiation laser du site.

Un tel dispositif permet de détecter des endommagements d'une dizaine de micromètres. Cette détection a été validée par la comparaison avec l'observation par microscopie optique sur des endommagements effectués en surface de la silice.

Une inspection ex situ des endommagements est réalisée après chaque test avec un microscope (Carl Zeiss Axiotech) pouvant travailler en champ clair, champ sombre ou contraste interférentiel (mode Nomarski), munis de différents objectifs (x20, x50, x100).

La définition de l'endommagement choisie pour ces travaux correspond à toute modification induite par une irradiation laser et observable avec ce microscope. Cette procédure permet de comparer tous les résultats sur la même base, en évitant ainsi tout artefact qui pourrait être lié à la technique de détection employée.

3. Caractérisation de la source laser

De manière à maîtriser au mieux tous les paramètres entrant en jeu lors d'un test de tenue au flux laser, une bonne connaissance des impulsions laser est primordiale. Les profils spatiaux et temporels du faisceau de test doivent être rigoureusement mesurés et la source laser doit être la plus stable

possible (aussi bien spatialement que temporellement) entre chaque impulsion. Nous allons donc présenter ici une caractérisation approfondie de la source laser utilisée pour les mesures.

3.1. Spécifications principales

La source laser utilisée est un laser commercial femtoseconde KYW amplifié par diodes (AMPLITUDES SYSTEMES S-Pulse HP). Les caractéristiques principales de ce laser sont reportées dans le tableau suivant :

Fréquence de répétition	1kHz	100kHz
<i>Durée d'impulsion</i>	<i>500 – 3000 fs</i>	
Energie maximale	1 mJ	35 μ J
Longueur d'onde	1030 nm	
Polarisation	Linéaire	

Tableau III-1 : Caractéristiques principales de la source laser KYW

La caractérisation complète de cette source laser est effectuée ci-après.

3.2. Stabilité en énergie

L'étude statistique de l'endommagement laser nécessite d'irradier un nombre n de sites à la même fluence. Pour que cette étude soit possible, le laser utilisé doit donc présenter une grande stabilité en énergie au cours du temps. Afin d'estimer la stabilité de la source, nous avons mesuré l'énergie de plus de 3000 impulsions consécutives à une cadence de 10 Hz (**Figure III-6**). Le laser présente un écart type relatif de 0,3 % et une variation maximale relative de 1 %.

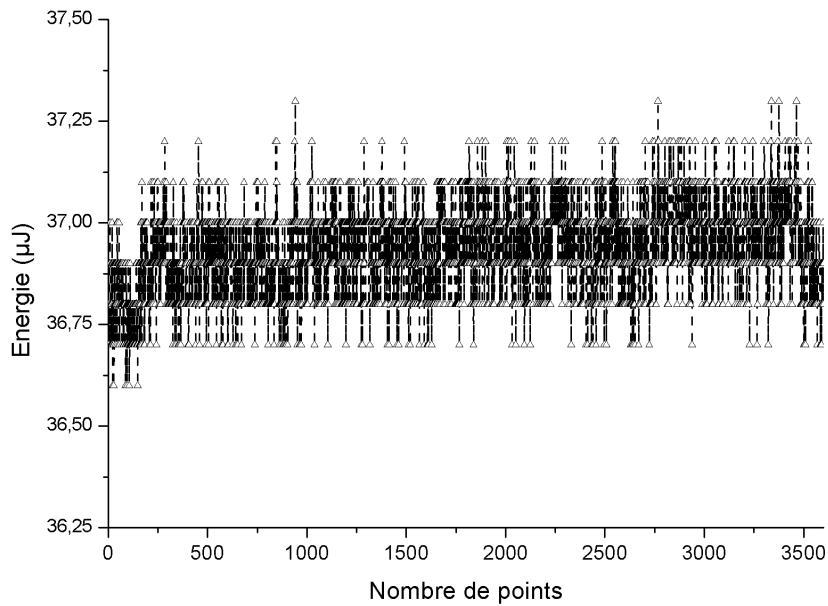


Figure III-6 : Stabilité en énergie de la source laser à 10 Hz.

L'erreur sur l'énergie présentée ci-dessus est obtenue pour un très grand nombre de points, le détecteur pyroélectrique étant illuminé en permanence. Lors du test d'endommagement, un certain laps de temps sépare chaque mesure d'énergie, au cours duquel le capteur n'est pas éclairé. De plus le nombre de points servant à établir l'énergie moyenne envoyée pour chaque série de fluence est limité à 50 points. L'écart type relatif moyen obtenu lors des différents tests d'endommagement est de l'ordre de 2 %. C'est cette valeur qui sera prise en compte dans l'évaluation de l'erreur sur la fluence.

3.3.Détermination du profil temporel

Comme nous avons pu le voir la durée des impulsions et la forme de leur profil temporel [166] jouent un rôle important dans les mécanismes d'endommagement laser. La connaissance précise de la largeur et de la forme temporelle de l'impulsion est donc indispensable pour comparer les résultats obtenus avec différents lasers. Le profil temporel est mesuré à l'aide d'un autocorrélateur (AVESTA ASF 70 fs – 3 ps). Un exemple de courbe d'autocorrélation est donné en **Figure III-7**.

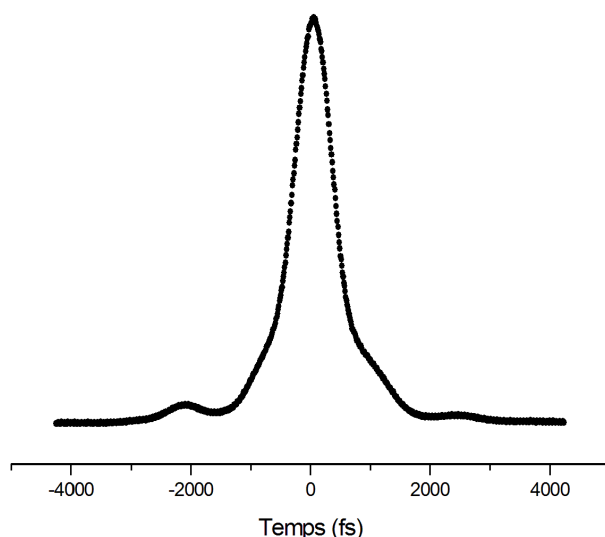


Figure III-7 : Trace d'autocorrélation d'une impulsion issue du laser KYW

La durée de l'impulsion est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur en y appliquant une correction correspondant à un modèle de type sécante hyperbolique. Afin d'estimer la stabilité de la source, nous avons mesuré la durée de l'impulsion pour 1000 impulsions consécutives à une cadence de 10 Hz (**Figure III-8**). Le laser présente un écart type relatif de 0,3 % et une variation maximale relative de 1,6 %.

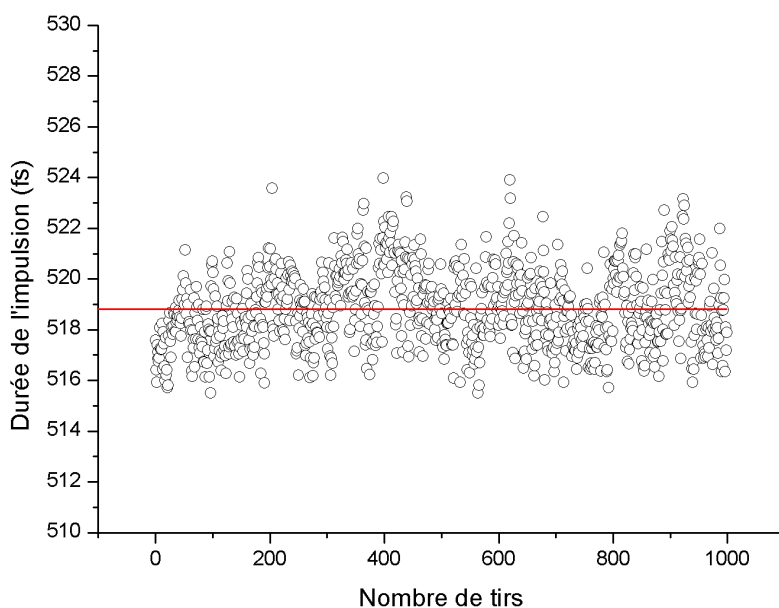


Figure III-8 : Stabilité du profil temporel de la source laser à 10Hz.

3.4.Détermination du profil spatial et de la surface effective

Pour chaque impulsion laser, la fluence d'irradiation vue par l'échantillon est donnée grâce à la connaissance de l'énergie et de la taille du faisceau focalisé. La détermination précise du diamètre au waist du faisceau de test est donc indispensable. Le profil spatial du faisceau focalisé est mesuré à

l'aide d'une caméra CCD 14 bits (Dataray WinCamD UCD-23) munie d'un vidéomicroscope avec un objectif adapté à la taille du faisceau observé. La **Figure III-9** montre l'allure du profil au waist du faisceau laser à $\lambda = 1030$ nm focalisé avec une lentille plan-convexe de focale 150 mm donnant un diamètre au waist de $37 \mu\text{m}$ à $1/e^2$. L'image du faisceau donnée par la caméra est utilisée pour déterminer la surface du faisceau et en déduire la fluence incidente sur l'échantillon.

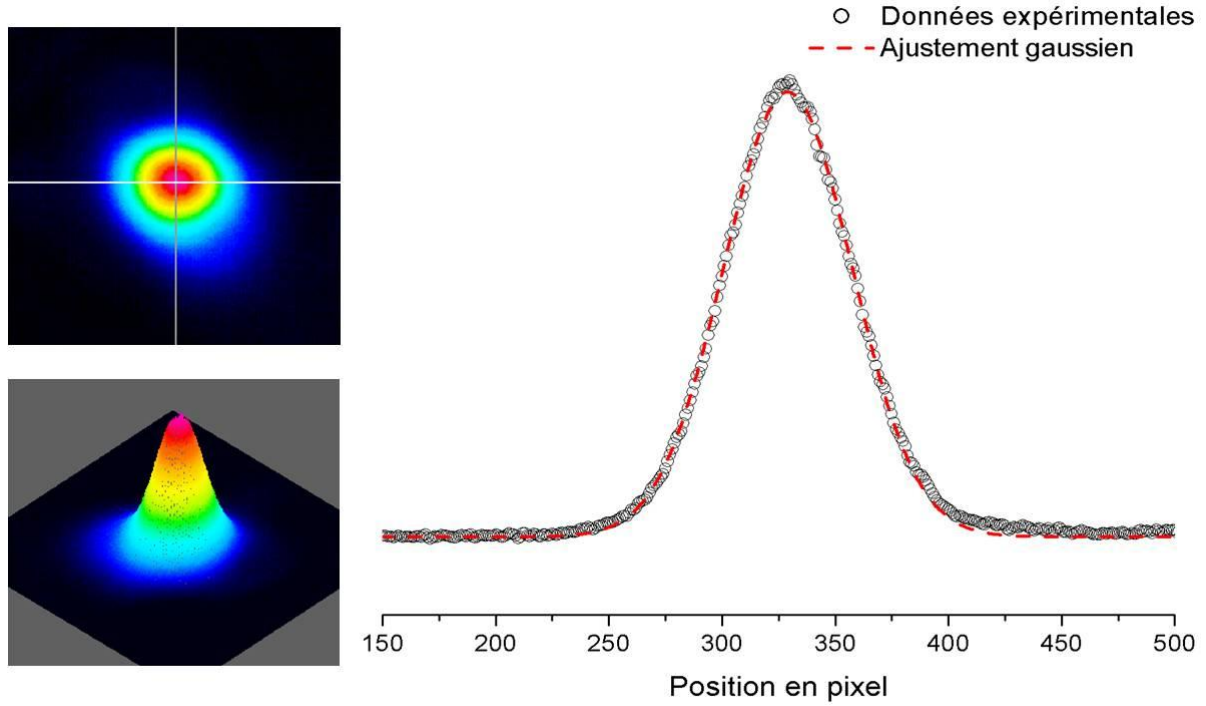


Figure III-9 : Profil spatial du faisceau laser focalisé à l'aide d'une lentille de 150 mm.

Comme le montre la **Figure III-9**, le profil spatial du faisceau focalisé n'est pas parfaitement gaussien. Une partie de l'énergie de l'impulsion laser se trouve dans les "pieds" de la distribution. Or la mesure de l'énergie est effectuée grâce au détecteur pyroélectrique qui mesure l'énergie totale du faisceau. Dans ces conditions, la mesure du diamètre du faisceau à $1/e^2$ n'est pas pertinente et peut entraîner une surestimation de la fluence d'irradiation. En effet, le diamètre réel du faisceau est plus important que celui d'un faisceau gaussien idéal. Pour remédier à ce problème de métrologie, la norme ISO 11254 [163] définit une surface effective S_{eff} du faisceau. Cette surface effective lie l'énergie totale du faisceau E_T (celle que l'on mesure) à la fluence maximale (celle que l'on cherche). Dans le cas d'un faisceau gaussien, elle correspond à la moitié de la surface du faisceau prise à $1/e^2$. Dans le cas d'un faisceau quelconque, nous pouvons la déterminer en analysant l'image du faisceau focalisé. S_{eff} est alors définie par :

$$S_{eff} = E_T \frac{S_{pixel}}{E_m} \quad \text{Eq. 75}$$

S_{pixel} représente la surface d'un pixel et E_m l'énergie maximale du faisceau sur un pixel. L'énergie totale E_T peut être calculée en réalisant la somme des valeurs des pixels. Par la suite, les fluences

seront toujours calculées en tenant compte des surfaces effectives. Cependant, les tailles des faisceaux seront données avec les diamètres au waist à 1/e pour être conforme à la taille du faisceau entrant en jeu lors de l'endommagement.

De la même manière que pour la stabilité en énergie, il convient de caractériser la stabilité de la distribution spatiale du faisceau. La **Figure III-10** représente l'évolution de la surface effective du faisceau laser sur plus de 8 heures. La surface effective présente un écart type relatif de 0,7 % et une variation maximale relative de 7,6 %.

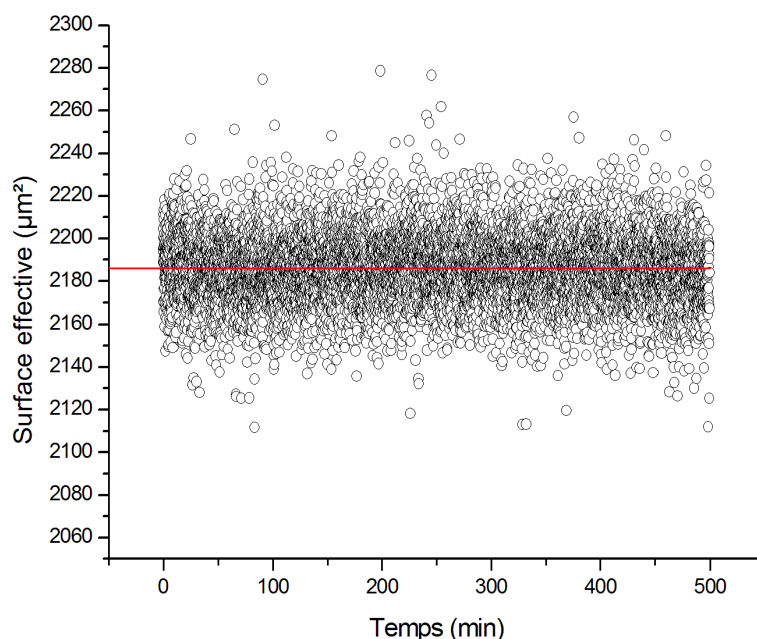


Figure III-10 : Mesure de la stabilité de la surface effective du faisceau laser en fonction du temps

4. Incertitude sur la mesure de la fluence

Après avoir caractérisé la stabilité de la source laser, nous cherchons à présent à déterminer l'erreur commise sur les valeurs de densité surfacique d'énergie dans les courbes d'endommagement. La fluence F est obtenue grâce à la mesure de l'énergie E à chaque tir et de la surface effective du faisceau laser, telle que :

$$F = \frac{E}{S_{eff}} \quad \text{Eq. 76}$$

L'erreur sur la fluence est alors donnée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta E}{E} + \frac{\Delta S_{eff}}{S_{eff}} \quad \text{Eq. 77}$$

Les fluctuations en énergie de la source sont prises en compte par la mesure d'énergie à chaque impulsion. La précision de calibration du détecteur (Ophir PE 10) est de $\pm 3 \%$ à 1030 nm. Il s'agit

d'une erreur systématique liée à la calibration qui n'est pas à prendre en compte dans le cas de mesures comparatives. D'autre part, nous avons mesuré une erreur aléatoire de $\pm 0,7 \%$ sur la détermination de la surface du faisceau. L'erreur sur la fluence est donc de $\pm 2,7 \%$ dans le cas de mesures comparatives et de $\pm 5,7 \%$ dans le cas de mesures absolues (calculée avec l'erreur de calibration). Rappelons que ces valeurs sont données à 1σ . Pour un intervalle de confiance de 95% (2σ) on obtient alors une erreur relative de 5,4 % dans le cas de mesures comparatives et de $\pm 11,4 \%$ dans le cas de mesures absolues. Ces différentes valeurs sont données à titre indicatif, l'erreur sur la surface effective et l'erreur sur l'énergie étant réévaluées lors de chaque nouvelle campagne de test.

Le seuil de dommage est défini comme la valeur moyenne entre la plus haute fluence ayant une probabilité nulle d'endommagement, minorée de son erreur, et la fluence supérieure, majorée de son erreur. La barre d'erreur sur le seuil est définie à partir des valeurs extrêmes des 2 valeurs de fluences considérées, comme l'indique la figure suivante.

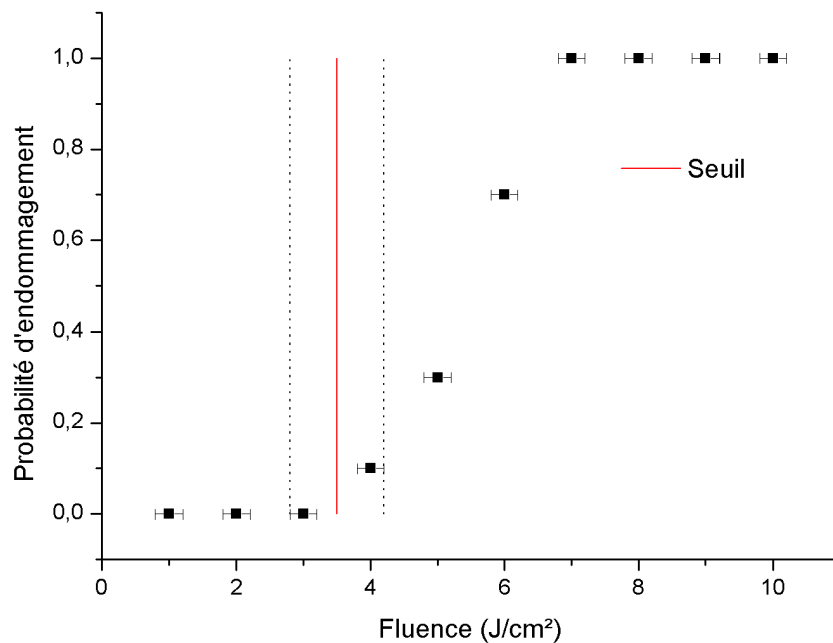


Figure III-11 : Définition du seuil d'endommagement

En effectuant plusieurs mesures sur un même composant, nous obtenons une erreur légèrement inférieure à l'incertitude théorique déterminée. Trois mesures sur un substrat nu ont été effectuées avec un intervalle de deux mois entre la première et la deuxième mesure suivi d'un intervalle de 1 an pour la dernière. La dispersion de ces valeurs est bien comprise à l'intérieur de l'intervalle de 11,7 % calculé.

5. Evaluation de l'autofocalisation

Comme indiqué en chapitre Chapitre I B.2.2, l'effet d'autofocalisation entraîne une modification de la taille du faisceau, conduisant à une augmentation drastique de la fluence envoyée sur l'échantillon lors du test d'endommagement. Un tel phénomène peut conduire à une surestimation de

la fluence seuil. Par conséquent il est nécessaire de déterminer quelle est la puissance laser critique à partir de laquelle peut survenir l'autofocalisation. Dans l'air, l'indice de réfraction non linéaire n_2 est égal à $3.10^{-23} \text{m}^2/\text{W}$ [167], conduisant ainsi à une puissance critique de 5,6 GW, d'après l'équation Eq. 18. Dans les conditions de tests utilisées pour cette étude, la puissance maximale pouvant être envoyée sur les échantillons est de 2 GW, valeur inférieure à la puissance critique obtenue. Dans un cas plus général, les échantillons sont testés avec des puissances bien inférieures à cette puissance maximale. Par ailleurs aucun dommage en face arrière, ni aucune propagation d'un dommage du volume à la surface n'a été observé sur nos différents échantillons. L'effet d'autofocalisation est donc considéré comme négligeable.

D. Etude du déterminisme

En régime femtoseconde, les processus d'endommagement pour le substrat massif sont considérés comme déterministes.[18, 19] Ceci se traduit par la présence d'une transition quasi-verticale dans la représentation de la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence. Ce phénomène a par ailleurs été démontré pour les couches minces.[55] De récents travaux semblent indiquer une dépendance de ce caractère déterministe, et notamment de la largeur de transition, avec la durée de l'impulsion. [168]

L'objectif de cette étude est de comparer le comportement du substrat massif et celui des couches minces et d'étudier quel est l'impact des conditions de test.

Les **Figure III-12** et **Figure III-13** représentent deux courbes d'endommagement obtenues au cours de cette étude pour un substrat de silice et une monocouche HfO_2 réalisée par l'entreprise Cilas Marseille (cf. Chapitre IV). Les barres d'erreurs sur la fluence sont représentées uniquement pour les points proches de la transition pour des raisons de lisibilité. Le pas en fluence a été choisi afin d'éviter le recouvrement des différents points de test.

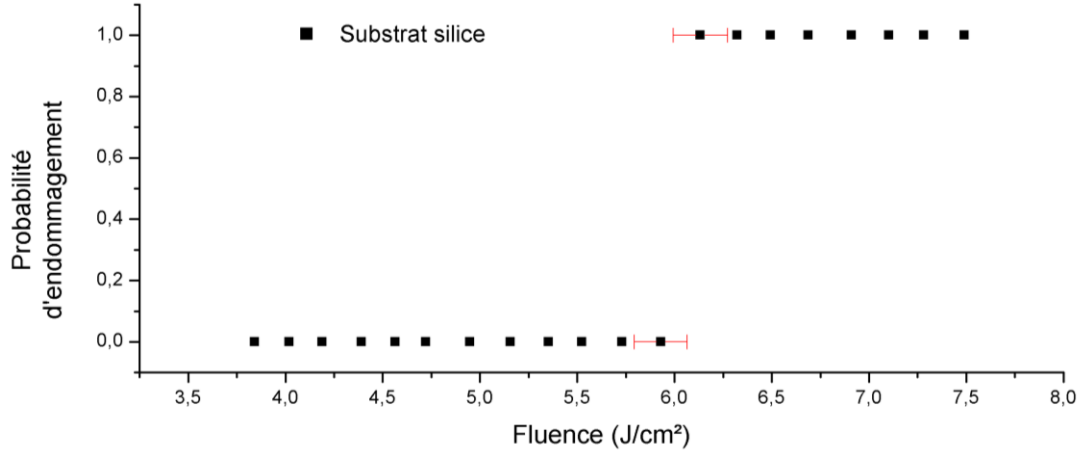


Figure III-12 : Probabilité d'endommagement à 519 fs en fonction de la fluence pour un substrat de silice.

Chacun de ces matériaux présente un comportement déterministe aux barres d'erreur près. La largeur de la transition peut être évaluée comme étant égale à deux fois l'erreur sur la fluence seuil (définie au paragraphe précédent) soit $2\Delta F_S$.

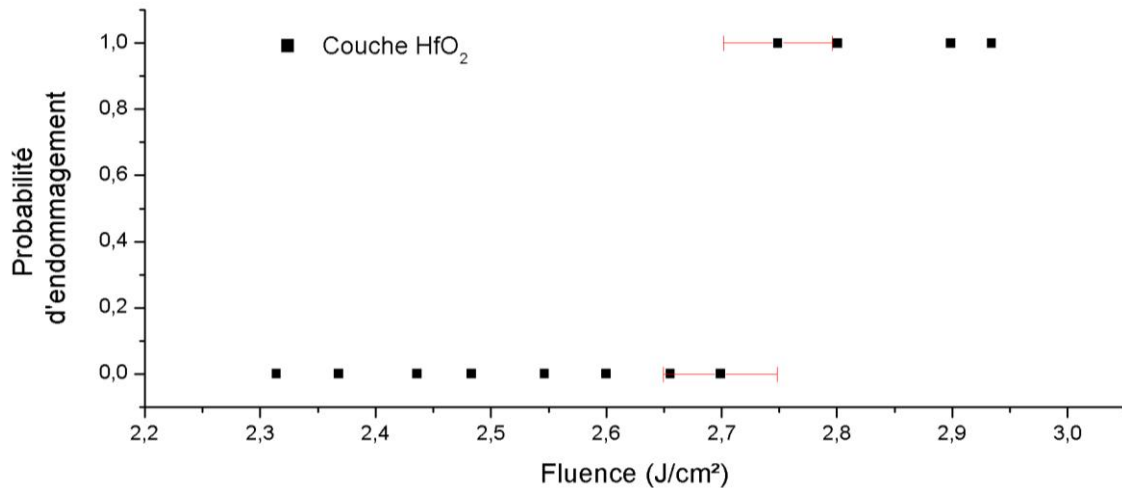


Figure III-13 : Probabilité d'endommagement à 519 fs en fonction de la fluence pour une couche HfO₂.

L'erreur sur la fluence, et donc sur la largeur de transition, dépend d'une part de l'écart entre chaque fluence test et d'autre part de la précision sur la mesure de la fluence. Afin d'établir si le comportement déterministe observé est dépendant de ces deux paramètres, un bras de mesure dédié à la mesure ultra précise de la fluence incidente a été incorporé au banc de test. Le capteur à utiliser doit être capable de mesurer la fluence de chaque tir envoyé sur l'échantillon avec une très grande dynamique ainsi qu'un très faible niveau de bruit. Pour ces raisons nous avons décidé d'utiliser une caméra CCD (Charge Coupled Device) afin d'enregistrer la répartition spatiale de l'intensité pour chaque impulsion. Une faible fraction du faisceau (5%) est prélevée (lâme séparatrice, cf. **Figure III-4**) puis faiblement focalisée sur le CCD. Le capteur sélectionné (Caméra PCO 1600) est une matrice CCD illuminée en face arrière et divisée en 1600x1200 pixels avec un facteur de remplissage de 100%. Le signal est numérisé sur 14 bits, garantissant ainsi une grande dynamique de détection. De

plus la matrice est maintenue à une température de -15°C afin de minimiser le courant d'obscurité et optimiser la sensibilité de détection.

Une première méthode indirecte de mesure de la fluence a été développée, permettant de réaliser des mesures de l'énergie avec une précision inférieure au % (cf. Annexe B). Cependant cette procédure s'avère limitée en raison de l'erreur commise sur la mesure de la taille du faisceau, de l'ordre du %. Le développement d'une technique directe de mesure de la fluence est donc nécessaire, reposant sur la mesure du « pixel max ».

L'enregistrement d'une image pour chaque tir laser permet d'obtenir la répartition spatiale en intensité du faisceau, comme reporté en Figure III-14. Le temps d'acquisition a été choisi le plus court possible (500ns) afin de limiter la contribution du bruit extérieur. L'utilisation d'un obturateur mécanique sur le banc d'endommagement permet d'éviter l'apparition de bandes sur l'image acquise. Cependant son utilisation implique la mise en place d'une synchronisation précise entre l'acquisition de la caméra et le tir laser.

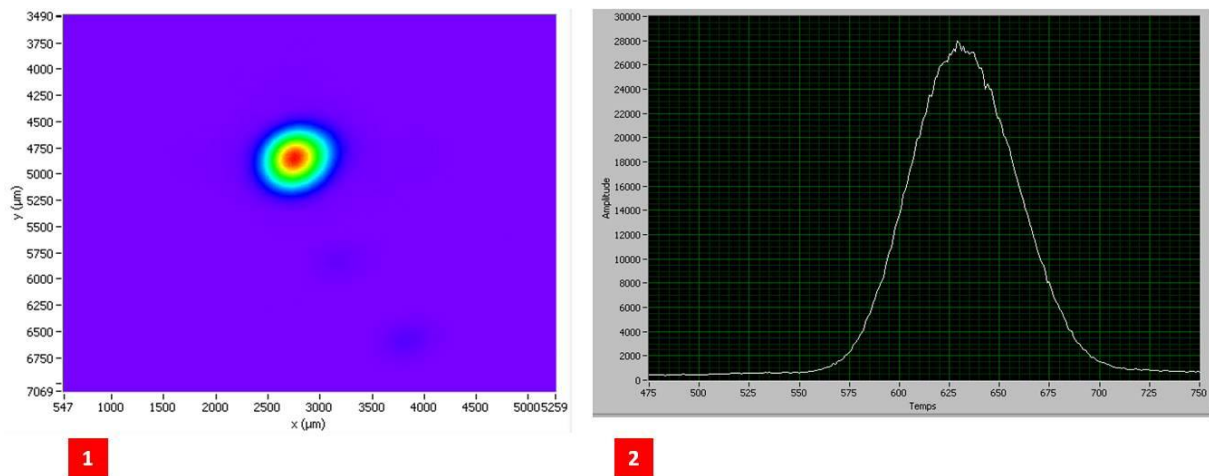


Figure III-14 : (1) Exemple de profil obtenu à l'aide de la caméra CCD. (2) Exemple de coupe de la répartition spatiale du faisceau

Afin d'éliminer le bruit ambiant une acquisition de noir est effectuée avant et après tir. Une moyenne est ensuite calculée à partir de ces deux images puis retranchée de l'image de tir.

L'étude de la répartition spatiale d'intensité corrigée du bruit permet d'identifier le pixel correspondant au sommet de la gaussienne. Le niveau de gris associé à ce « pixel max » correspond donc à la fluence maximale envoyée sur l'échantillon à un facteur de calibration près. Afin de calibrer cette valeur, une mesure simultanée de l'énergie, de la surface du faisceau et de la valeur du « pixel max » est effectuée avant test à l'aide du détecteur pyroélectrique et de la caméra Dataray positionnée au point de focalisation du bras de test principal. Une dépendance linéaire est observée entre la fluence calculée et la valeur du « pixel max », comme le montre la figure ci-dessous.

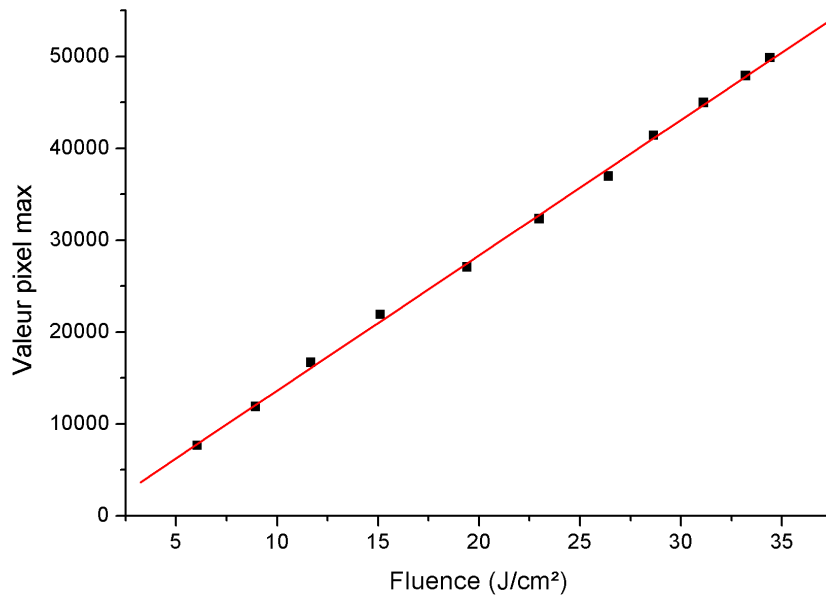


Figure III-15 : Calibration de la valeur maximale du pixel en fonction de la fluence. Un comportement parfaitement linéaire est observé.

Un test d'endommagement a ensuite été réalisé pour le substrat nu et pour une monocouche HfO_2 à l'aide de cette méthode. Un pas en fluence a été choisi afin qu'il soit le plus faible possible, tout en étant légèrement supérieur aux demi-fluctuations de la fluence afin d'éviter un recouvrement trop important des fluences de tests. La mesure classique (décrite au Chapitre III C), qui repose sur la mesure de l'énergie à l'aide du détecteur pyroélectrique, a été effectuée simultanément afin de pouvoir comparer les deux techniques. Les résultats obtenus sont représentés en **Figure III-16** et **Figure III-17** (Pour des raisons de lisibilité la courbe obtenue à l'aide de la caméra CCD est systématiquement décalée de 0,1 verticalement et ce pour une meilleure lisibilité).

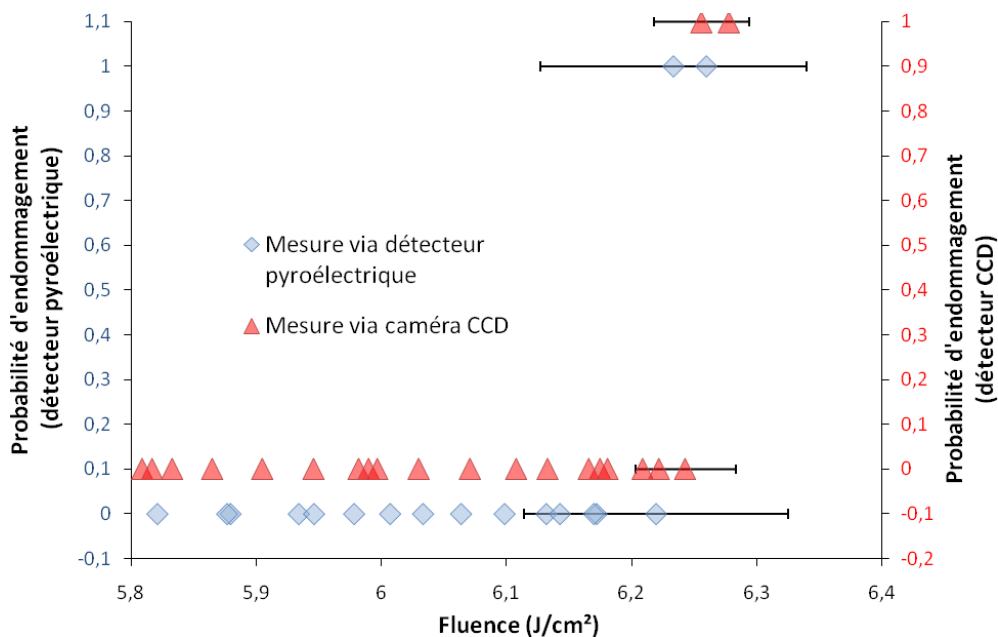


Figure III-16 : Probabilité d'endommagement à 519 fs en fonction de la fluence pour un substrat de silice suivant 2 méthodes de mesure.

L'utilisation de la caméra CCD permet d'améliorer significativement l'erreur relative sur la fluence, passant de 1,8%, obtenue avec le détecteur pyroélectrique, à 0,6%, valeur que l'on peut associer aux fluctuations propres du laser, les fluctuations de la caméra CCD étant négligeables. L'utilisation d'un pas en fluence plus faible, ne provoque pas l'apparition de points intermédiaires dans la courbe de probabilité. L'endommagement laser femtoseconde conserve donc son caractère déterministe à la barre d'erreur près, lorsque l'on accroît la précision de la mesure et que l'on diminue le pas en fluence. Aucune différence de comportement n'est observable entre couches minces et substrat massif. On constate également une réduction de la largeur de transition de 3,7 à 1,4%. La transition peut donc être considérée comme déterministe à mieux que 1,4 %.

Toutes les mesures présentées par la suite ont été réalisées avec la méthode utilisant le détecteur pyroélectrique, méthode plus facile à mettre en œuvre et dont la précision est suffisante pour nos études.

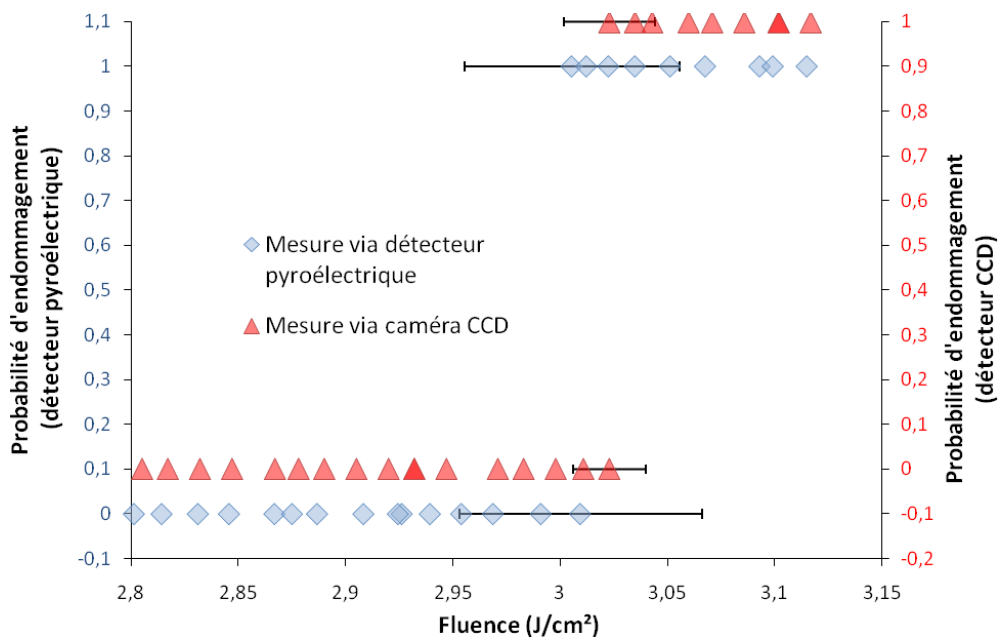


Figure III-17 : Probabilité d'endommagement à 519 fs en fonction de la fluence pour une monocouche HfO_2 suivant 2 méthodes de mesure.

E. Conclusion

Afin d'étudier l'endommagement laser des couches minces optiques, un banc de test spécifique a été mis en place dans le cadre de cette thèse.

Une procédure de test du type 1 on 1 a été choisie afin de faciliter l'interprétation des résultats. La détection de l'endommagement laser est réalisée à l'aide d'un microscope Nomarski couplé à un logiciel de traitement d'images, permettant de détecter in situ les endommagements. Les échantillons sont contrôlés après test à l'aide d'un autre microscope Nomarski, le critère de dommage étant alors défini comme la plus petite modification observable avec cet instrument. La source laser employée présente un comportement particulièrement stable, permettant ainsi une mesure très précise du seuil d'endommagement. Les conditions de test employées permettent d'éviter tout phénomène d'autofocalisation, ce qui a été confirmé expérimentalement.

Le comportement déterministe de l'endommagement laser des couches minces a été étudié à l'aide d'une méthode de mesure ultra précise de la fluence. Le comportement des couches minces optiques s'avère identique à celui du substrat. Par ailleurs le pas entre chaque fluence test, ainsi que la précision de la mesure n'influent pas sur le comportement observé, qui demeure déterministe à la barre d'erreur près.

Chapitre IV

Etude de la tenue au flux des oxydes

A. Introduction

Les oxydes sont une classe importante de matériaux pour les couches minces optiques. D'autres classes existent également pour diverses applications. On peut citer les fluorures (CaF_2 , AlF_3 , MgF_2 , YF_3 ...), sulfures (ZnS , CdS), séléniures (ZnSe) et telléniures (CdTe , PbTe). Cependant, dans le domaine visible ou proche infrarouge, où opèrent la majorité des lasers subpicoseconde de puissance, ce sont principalement les oxydes qui sont utilisés.

Ces matériaux possèdent de nombreux avantages.[29] Ils permettent la formation de films denses, résistants à l'abrasion et présentant une très faible absorption résiduelle. Ces matériaux s'avèrent également chimiquement stables tout en étant peu sensibles à l'environnement. En outre ceux-ci permettent d'accéder à une grande variété d'indices de réfraction.

Différentes techniques de dépôt peuvent être envisagées pour réaliser ces couches, pouvant conduire à des propriétés très différentes (indice complexe, indice de réfraction, coefficient d'extinction, rugosité, cristallinité, seuil d'endommagement).[169-175] Certains oxydes peuvent se dissocier à haute température, une évaporation (ou pulvérisation) réactive est souvent nécessaire. La bonne stœchiométrie de la couche obtenue dépend par ailleurs de la pression partielle de dioxygène O_2 utilisée lors du dépôt. Signalons que pour le dépôt d'un oxyde, le matériau de départ peut être l'oxyde lui-même (par exemple HfO_2) ou le métal (Hf).

Parmi les oxydes couramment employés citons SiO_2 et son indice de réfraction d'environ 1,45 à $1\mu\text{m}$, TiO_2 (~2,25), Ta_2O_5 (~2,1), HfO_2 (~2,0), Al_2O_3 (~1,6), ZrO_2 (~2,0), Nb_2O_5 (~2,3), Y_2O_3 (~1,9).

La tenue au flux de ce type de matériau a été particulièrement étudiée en régime nanoseconde, pour une bibliographie nous invitons le lecteur à consulter les thèses de H. Krol, J. Capoulade et P. Volto, travaux effectués au sein de l'Institut Fresnel.[176-178] Dans le domaine subpicoseconde et femtoseconde ces matériaux ont fait l'objet de peu d'études, comme nous l'avons développé au Chapitre I F . Outre la technique de dépôt, l'épaisseur déposée ainsi que le matériau utilisé sont des paramètres importants dans le processus de production de composants multicouches. De récents travaux ont démontré un impact fort du matériau sur le seuil d'endommagement.[14] En effet un comportement linéaire du seuil avec la largeur de bande interdite a été mis en évidence. Or cette étude n'a été menée que pour une seule technique de dépôt, une seule épaisseur et une seule longueur

d'onde. La généralisation à l'ensemble des couches minces n'est donc pas évidente. Des investigations complémentaires sur les couches minces optiques sont donc nécessaires.

Notre démarche a consisté ainsi à analyser une grande diversité d'échantillons, grâce notamment à plusieurs collaborations initiées au cours de la thèse. Il a ainsi été possible de réunir une large gamme de matériaux, déposés suivant différentes techniques, différentes épaisseurs pour un même matériau ont été également obtenues. Cette étude a par ailleurs bénéficié d'installations à la pointe de l'état de l'art.

Dans une première partie nous décrirons l'élaboration ainsi que la caractérisation des différentes monocouches utilisées dans cette étude. Cette partie sera suivie de l'étude du seuil d'endommagement de ces couches en fonction du matériau. Elle s'accompagnera de tests menés sur différentes épaisseurs. Le modèle développé au Chapitre II sera employé pour l'interprétation des résultats. Pour finir une étude menée sur monocouches HfO_2 , déposées suivant différentes techniques de dépôt, sera présentée.

B. Elaboration des couches minces et caractérisation

Les différentes couches minces utilisées dans cette étude ont été réalisées et caractérisées en partenariat avec différents laboratoires et entreprises :

- L'équipe « Recherche en matériaux, composants et technologies de Couches Minces Optiques » (RCMO) de L'Institut Fresnel, spécialisée dans les couches minces optiques et le filtrage optique interférentiel.
- L'entreprise Cilas Marseille, experte dans les composants optiques et les traitements pour l'espace, la défense ainsi que pour la science et l'industrie.
- Le Centre de Recherche Laser de Vilnius (VULRC) en Lituanie, et notamment l'équipe « Caractérisation Optique », spécialisée dans l'étude de composants et de traitements optiques. L'Institut de Physique de Vilnius a également participé à ces travaux.
- Le groupe « Caractérisation » du Centre de Recherche Laser de Hanovre (LZH) en Allemagne, spécialisé dans le développement de sources laser et leurs applications.

1. Fabrication

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été fabriqués suivant différentes techniques :

- **EBD** (Electron Beam Deposition ou évaporation par canon à électrons). et **IAD** (Ion Assisted Deposition ou EBD assisté par faisceau d'ions).

Lors du dépôt de couche mince par EBD, le matériau à déposer est vaporisé à l'aide d'un faisceau à électrons. Afin que le matériau obtenu présente une bonne stoechiométrie, les substrats sont chauffés à une température de l'ordre de 200 à 250°C. L'absence d'apport

énergétique supplémentaire conduit à l'élaboration de couches poreuses, fragiles mécaniquement et sensibles à l'environnement extérieur (absorption d'eau, ...) pouvant entraîner des variations de leurs propriétés optiques. Une variante de cette technologie de dépôt (IAD) permet d'améliorer la compacité des couches minces. Elle utilise un faisceau d'ions dirigé vers le substrat apportant ainsi une énergie supplémentaire durant le dépôt du matériau. Les couches ainsi obtenues présentent une microstructure extrêmement dense.

- **RLVIP** (Reactive Low Voltage Ion Plating ou dépôt assisté par plasma).

Le dépôt par assistance plasma permet de rendre les couches minces très denses à l'aide d'un plasma réparti dans toute la chambre de dépôt. Les couches réalisées sont alors moins sensibles aux conditions expérimentales.

- **IBS** (Ion Beam Sputtering ou dépôt par pulvérisation ionique) et **DIBS** (Dual Ion Beam Sputtering ou Pulvérisation ionique assistée par faisceau d'ions).

Dans le cas de la pulvérisation par faisceau d'ions (IBS), une source d'ions énergétiques est utilisée pour bombarder une cible. Le matériau ainsi pulvérisé se condense sur les substrats. Par cette méthode, on obtient des couches denses. Une variante de cette technologie de dépôt (DIBS) permet d'améliorer la compacité des couches minces. Elle utilise un second faisceau d'ions dirigé vers le substrat apportant ainsi une énergie supplémentaire durant le dépôt du matériau. Bien que les couches réalisées par DIBS présentent l'avantage d'être insensible à l'environnement extérieur, leur forte compacité entraîne la formation de contraintes mécaniques pouvant être pénalisantes du point de vue de l'endommagement.

- **MS** (Magnetron Sputtering ou Pulvérisation magnétron).

Le dépôt par pulvérisation consiste en l'utilisation d'une paire d'électrodes planaires, l'anode où le substrat est placé et la cathode (cible), composée du matériau qui sera déposé en couches sur le substrat. Les deux électrodes sont placées dans une chambre sous basse pression (~0,1 Torr). Cette chambre est emplie d'un gaz de pulvérisation généralement inerte tel que l'Argon (Ar). Une tension négative est tout d'abord appliquée à la cible, les ions Ar existant vont alors être accélérés vers la cathode. Lorsque la cible est bombardée par ces particules énergétiques, une cascade de collisions se produit alors en surface, provoquant l'éjection d'atomes de la cible qui suivent alors des trajectoires aléatoires. Une faible quantité d'entre eux heurtent l'anode, conduisant à la formation de la couche sur le substrat. Des électrons secondaires sont également émis en plus des atomes. Une variante de cette méthode, la pulvérisation par magnétron (MS), permet d'obtenir un meilleur rendement en utilisant et combinant des champs électriques et magnétiques forts durant le processus de pulvérisation. Ces champs vont notamment agir

sur les électrons secondaires afin d'augmenter l'ionisation par collision du gaz neutre près de la cible.

Un tableau récapitulatif des différents échantillons produits et testés est présenté ci-dessous. Pour plus de détails concernant les différentes techniques le lecteur est invité à se reporter aux références correspondantes.

Matériaux	Techniques	Epaisseurs à 1030 nm	Substrats	Partenaires	Références
Nb ₂ O ₅	IAD	$\lambda/2$	Suprasil	Cilas	[179]
		$6\lambda/4$ à 1064 nm	UV KU1	VULRC	[180]
	IBS	$6\lambda/4$ à 1064 nm			[181]
ZrO ₂	IAD	$6\lambda/4$ à 1064 nm	UV KU1	VULRC	[181]
	IBS				
	EBD				
Ta ₂ O ₅	IBS	$\lambda/2$	Suprasil 2	LZH	[182]
	DIBS	λ	Corning 7980	RCMO	[169]
		$\lambda/2$			
		$\lambda/4$			
		$\lambda/8$			
	MS	$\lambda/2$	Suprasil	Cilas PACA2M	[183, 184]
HfO ₂	IAD	$\lambda/2$	Suprasil	Cilas	[179]
	IBS		Suprasil 2	LZH	[182]
	DIBS	$\lambda/2$ à 1064nm	Suprasil	RCMO	[178]
	RLVIP				
	EBD-Hf				
	EBD-HfO ₂				
Al ₂ O ₃	IBS	$\lambda/2$	Suprasil 2	LZH	[182]
SiO ₂	IAD	$\lambda/2$	Suprasil	Cilas	[179]
		$6\lambda/4$ à 1064 nm	UV KU1	VULRC	[180]
	IBS	$6\lambda/4$ à 1064 nm	UV KU1	VULRC	[181]
		$\lambda/2$	Suprasil 2	LZH 3 échantillons	[182]
	EBD	$6\lambda/4$ à 1064 nm	UV KU1	VULRC	[180]

Tableau IV-1 : Tableau récapitulatif des échantillons analysés au cours de la thèse.

2. Caractérisation

2.1. Indice de réfraction et épaisseur déposée

L'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche déposée ont été déterminés à partir du spectre de transmission T et/ou de réflexion R. Ces spectres ont été mesurés à l'aide de différents instruments :

- Spectrophotomètre de type Lambda 18 PerkinElmer (IF), LAMBDA 950 PerkinElmer (VULRC), LAMBDA 900 PerkinElmer et un spectromètre VUV dédié au mesure de largeur de bande interdite (LZH).
- Ellipsomètre spectral (SOPRA GES5), disponible à l'Institut de Physique de Lituanie.

L'indice de la couche ainsi que l'épaisseur sont calculés en ajustant les mesures de R et T (spectrophotométrie) ou Δ et Ψ (ellipsométrie) à l'aide d'une méthode numérique, propre à chaque laboratoire.

2.2. Rugosité

La rugosité d'une partie des échantillons a été mesurée avec un microscope à force atomique (AFM) de type Quesant Q-scope 250 de Ambios Technologies (IF). Cet instrument possède une dynamique piezoscanner latérale de $80\mu\text{m}$ et une limitation verticale inférieure à $10\mu\text{m}$. A l'aide de celui-ci des cartographies de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$, en mode contact, ont été réalisées. Pour plus de détails concernant l'utilisation et le principe de fonctionnement de cet appareil j'invite le lecteur à se reporter à la thèse de Laurent Gallais. [185]

La rugosité d'autres échantillons a été déterminée par mesure de diffusion résolue en angle (ARS) développé au sein de l'Institut Fresnel [186], et par mesure totale de la diffusion (TIS) réalisée quant à elle au VULRC [181].

2.3. Cristallinité

La cristallinité des échantillons a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre Philips Xpert MPD (détecteur Xcelerator). Cet instrument travaille en géométrie de parafofocalisation Bragg-Brentano. La source de rayons X est constituée d'un tube céramique à rayons x muni d'une anode Cu. La raie spectrale K_α a été utilisée pour l'analyse XRD (X Ray diffraction), K_β étant éliminé par un filtre Ni). L'identification de phase cristalline a été réalisée en utilisant la base de données « Powder Diffraction File PDF-2 ». [114]

2.4. Morphologies

Les morphologies d'endommagement ont été observées à l'aide du microscope Nomarski, décrit au Chapitre III , et d'un microscope électronique à balayage (MEB) à pression variable (TM-1000

HITACHI) disponible à l'Institut Fresnel. Ce dernier permet de réaliser le vide en moins de 3 minutes et d'observer des échantillons diélectriques sans métallisation avec un grossissement allant de 20 à 10000x.

2.5. Champ électrique

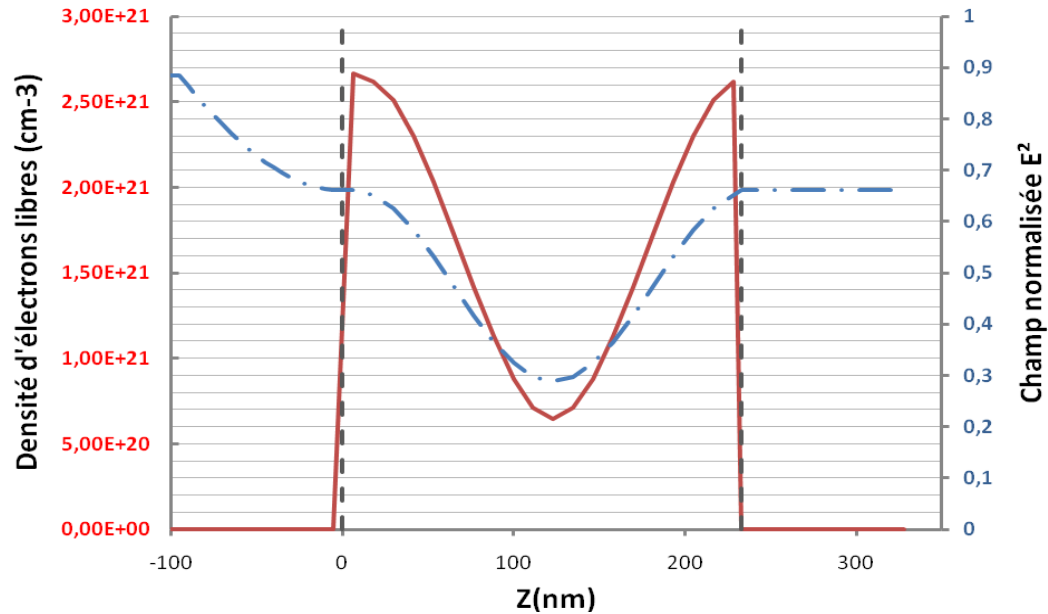


Figure IV-1 : Champ électrique normalisé (trait pointillé) et densité électronique (trait continu) correspondante en fonction de la distance z , cas d'une monocouche Nb_2O_5 d'épaisseur $\lambda/2$ à 1030 nm.

Deux épaisseurs ont été utilisées principalement lors de ces tests : $\lambda/2$ et $6\lambda/4$ à 1030 et 1064 nm respectivement. La répartition du champ électrique pour ces deux épaisseurs est représentée en Figure IV-1 et Figure IV-2.

Le facteur de surintensification du champ électrique est identique pour ces deux épaisseurs et atteint une valeur de 0,66. Par conséquent, aucune différence de seuil ne devrait être observée pour un même matériau déposé. A partir de la répartition de la densité électronique de la couche $\lambda/2$, plusieurs scénarios peuvent être envisagés. En effet, la densité électronique est maximale aux interfaces air/couche et couche/substrat, l'endommagement peut donc se produire en l'un de ces deux endroits.

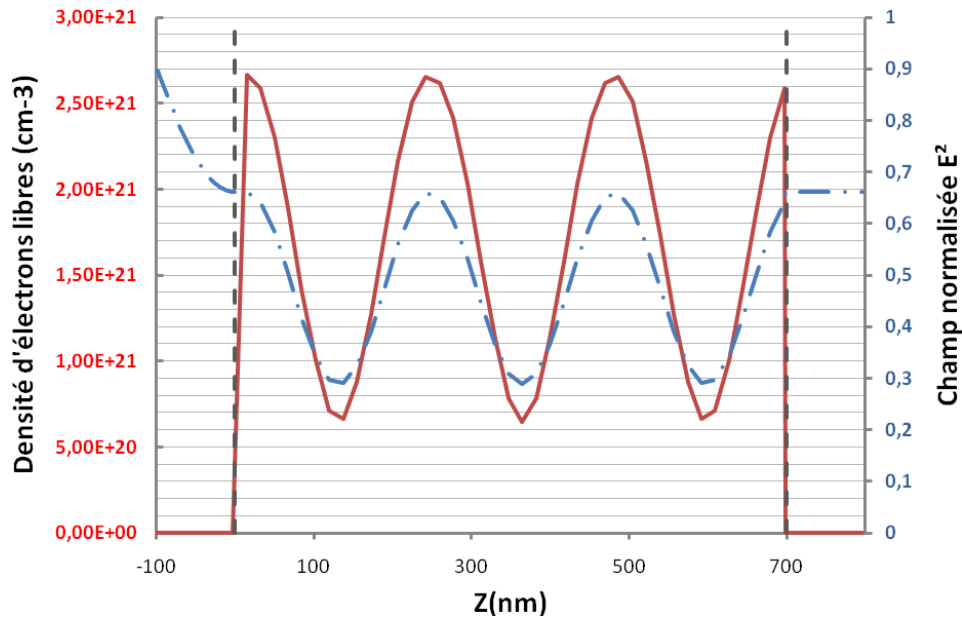


Figure IV-2 : Champ électrique normalisé (trait pointillé) et densité électronique (trait continu) correspondante en fonction de la distance z , cas d'une monocouche Nb_2O_5 d'épaisseur $6\lambda/4$ à 1064 nm.

3. Détermination de la largeur de bande interdite

Comme nous avons pu le constater au Chapitre I, le seuil d'endommagement des couches minces dépend de la largeur de bande interdite. Sa détermination exacte est donc importante pour l'interprétation des données expérimentales.

La technique la plus couramment employée, pour déterminer la valeur de la largeur de bande interdite, consiste à étudier la transition entre la fin de la zone de transparence et le début de l'absorption, observable sur les spectres en transmission et en réflexion. L'interprétation des données obtenues s'avère cependant délicate. En effet le cœur du problème réside dans le choix du modèle et du critère appropriés à la détermination de la largeur de bande interdite. Une étude récente menée au sein de l'Institut Fresnel montre notamment que le choix du modèle dépend du matériau à analyser. [187]. Il existe un grand nombre d'approches possibles. On peut cependant les classer en deux catégories : celles qui modélisent la transmission et/ou la réflexion en intégrant directement la largeur de bande interdite comme paramètre, et celles qui exploitent directement la courbe de transmission ou la courbe d'absorption. Le modèle de Tauc Lorentz par exemple peut être utilisé, la partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue par une transformation de Kramers Kronig. La largeur de bande interdite est dans ce cas intégrée directement dans la modélisation (voir [55] et Annexe C). Cette valeur peut également être déterminée à partir de la seconde dérivée de la transmission. [188] Trois approches différentes employées par la communauté peuvent être citées: une régression linéaire à l'aide des modèles de Tauc ou de Cody ainsi que la méthode du point d'inflexion dérivée de l'équation de Urbach. [181]

Avant de continuer plus avant, il est nécessaire d'éclaircir certains points concernant la structure électronique des couches étudiées. Comme le montrent la plupart des mesures de diffraction X menées

sur couches minces optiques, les matériaux étudiés ne sont pas parfaitement cristallins mais polycristallins ou amorphes. Leur structure est ordonnée mais seulement sur un faible nombre de périodes, conservant ainsi une partie des propriétés des solides cristallins. Le recouvrement des fonctions d'ondes électroniques des atomes conduit à la formation d'une structure électronique, comportant des valeurs d'énergies permises et interdites, tout comme le cristal. Cependant le théorème de Bloch ne peut être utilisé pour décrire les fonctions d'ondes électroniques.[189] Il n'y a donc pas de dépendance $E(k)$, ni conservation de la quantité de mouvement lors des transitions optiques. Malgré tout il est commode de décrire leur structure à l'aide de bandes d'énergies. La différence majeure avec les cristaux monocristallins réside dans la présence au sein de la bande interdite d'une densité finie d'états localisés. Pour cette raison, le gap optique n'est pas bien défini.

En raison de cette ambiguïté et du grand nombre d'approches possibles, il est difficile d'identifier la démarche adéquate. Par conséquent nous avons décidé de mener une étude comparative en collaboration avec l'équipe RCMO de l'Institut Fresnel.

Intéressons nous à la première catégorie d'approches. Pour cela nous avons choisi de tester trois différents modèles sur une monocouche de Ta_2O_5 : le modèle de Forouhi-Bloomer (MFB), le modèle de Forouhi-Bloomer couplé au modèle de Drude modifié (MFB+MDM) et pour finir le modèle de Tauc Lorentz (TL). Chacun d'eux intègre la largeur de la bande interdite comme paramètre. Le détail de ces différents modèles est donné en annexe C. A partir de ces différentes lois de dispersion, l'indice complexe de réfraction et la fonction diélectrique complexe sont exprimés au moyen de p paramètres. La réflexion (R_{exp}) et la transmission (T_{exp}) de la couche ont été mesurées en incidence quasi normale à l'aide d'un spectrophotomètre commercial travaillant dans la gamme 186-1300nm. La réflexion théorique (R_{cal}) et la transmission théorique (T_{cal}) sont alors calculées à partir de ces p paramètres, et dépendent de la longueur d'onde considérée, de l'indice de réfraction du substrat considéré comme connu, de l'indice complexe de la couche ainsi que de son épaisseur, et peuvent être obtenus à l'aide de la méthode matricielle, évoquée au Chapitre II C.1. Une fonction d'erreur est employée afin d'établir la différence entre les données expérimentales et calculées :

$$EF(X, d) = \alpha \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M [R_j(X, d) - R_{j,exp}]^2} + \beta \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M [T_j(X, d) - T_{j,exp}]^2} \quad \text{Eq. 78}$$

Où α, β sont des coefficients entre 0 et 1 (ici fixés à 0,5), M est le nombre de longueurs d'onde, R_j et T_j sont les j réflexions et transmissions calculées, respectivement, $R_{j,exp}$ et $T_{j,exp}$ sont les j réflexions et transmissions mesurées, et d l'épaisseur du film. X est le vecteur de dimension p contenant les p paramètres dérivés des lois gouvernant l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k .

De petites valeurs de p suffisent pour une bonne estimation de la fonction d'erreur EF, il est préférable de ne pas augmenter p , car cela peut entraîner l'apparition de solutions multiples. Une minimisation de p a également été tentée en augmentant progressivement sa valeur jusqu'à ce que l'EF

devienne stable. Selon les modèles de dispersion, la gamme spectrale et les matériaux du film, p peut atteindre une valeur de 15, au cours de laquelle une simple méthode non linéaire locale des moindres carrés pour la recherche du minimum devient inefficace. Par conséquent, une procédure d'optimisation globale est nécessaire. La méthode d'optimisation globale par agrégation a été employée avec succès au sein de notre laboratoire pour l'estimation de l'indice de réfraction complexe et l'épaisseur des couches minces. [187] Le principe de cette méthode, qui a prouvé son efficacité pour résoudre les problèmes de conception de couches minces, est rappelé ci-dessous.

La méthode d'optimisation globale par agrégation peut être considérée comme une forme modifiée de la procédure standard multidépart, dans laquelle une recherche locale est exécutée pour plusieurs points de départ répartis dans l'ensemble du domaine de recherche. Un inconvénient du multidépart est que lorsqu'un grand nombre de points de départ sont utilisés, le même minimum local peut être identifié plusieurs fois, conduisant ainsi à une recherche globale inefficace. La méthode des agrégats tente d'éviter cette inefficacité en choisissant soigneusement les points à partir desquels la recherche locale est lancée.

Un exemple de courbe obtenue pour Ta_2O_5 et modélisée à l'aide du modèle de Tauc Lorentz est présenté sur la figure suivante :

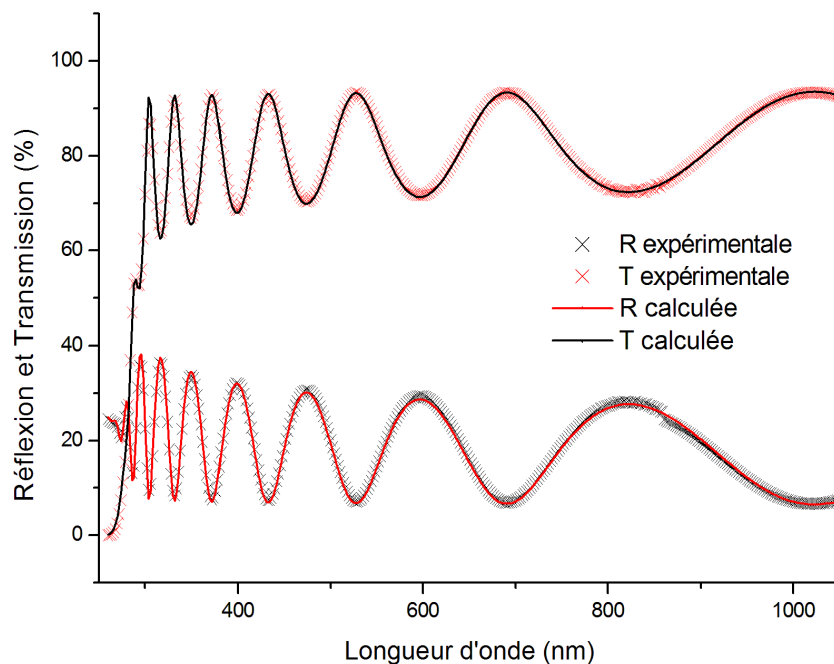


Figure IV-3 : Courbes de transmission et de réflexion d'une monocouche de Ta_2O_5

Les résultats de chaque modélisation sont reportés dans le **Tableau IV-2**. Plusieurs conclusions importantes peuvent en être tirées. Quelque soit le modèle employé, l'indice de réfraction obtenu présente de faibles variations, confirmant la validité de ces différents modèles pour ce type de matériau. A contrario, les valeurs de largeur de bande interdite obtenues montrent une importante dispersion, notamment pour le résultat obtenu par le modèle de Tauc Lorentz, qui présente par ailleurs la fonction d'erreur la plus faible.

Modèle	MFB	MFB+MDM	TL
Indice de réfraction (1030nm)	2.07	2.02	2.10
Largeur de bande interdite (eV)	3.18	3.1	4.09
Fonction d'erreur	1.98	2.53	0.55

Tableau IV-2 : Tableau comparatif des différents modèles de dispersion.

Intéressons nous maintenant à l'autre catégorie d'approches. Une première méthode consiste à analyser directement la courbe de transmission. La largeur de bande interdite est alors obtenue à partir du point d'inflexion de la seconde dérivée de la transmission [188]. Un exemple pour la couche Ta₂O₅ est donné en **Figure IV-4**.

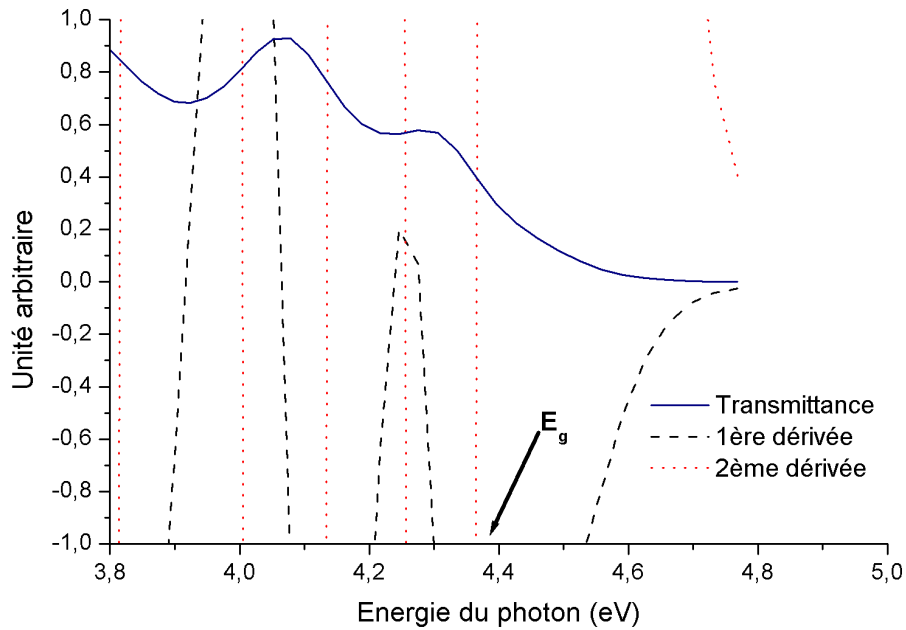


Figure IV-4 : Détermination de la largeur de bande interdite à partir du point d'inflexion de la seconde dérivée pour une monocouche Ta₂O₅.

Une autre méthode consiste à exploiter la courbe de dispersion du coefficient d'absorption α en fonction de l'énergie du photon. Le coefficient d'absorption est défini par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{Eq. 79}$$

Où k représente le coefficient d'extinction. La valeur de k est généralement obtenue en modélisant la courbe de transmission et ou de réflexion d'une couche à l'aide d'une relation de dispersion ne tenant pas compte de la largeur de bande interdite. Melnikaitis et al. ont utilisé par exemple le modèle de Sellmeier.[181]

Une fois le coefficient d'absorption obtenu, la largeur de bande interdite peut être déterminée suivant différentes procédures.

La méthode la plus aisée consiste à définir la largeur de bande interdite comme la valeur de l'énergie du photon pour laquelle le coefficient d'absorption atteint une valeur seuil. On peut ainsi définir les valeurs E_{04} et E_{03} correspondant respectivement à un coefficient d'absorption de 10^4 et 10^3 cm^{-1} , comme illustré en **Figure IV-5** .[182, 190]

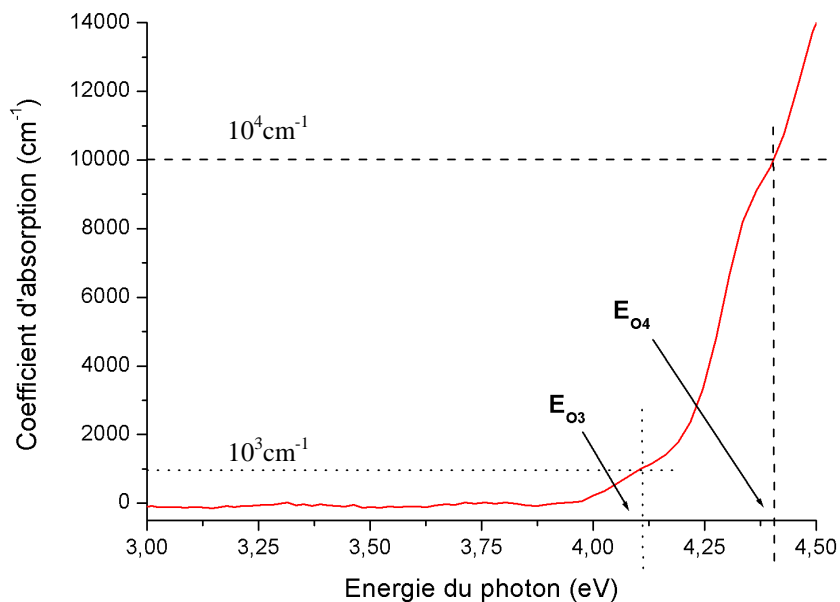


Figure IV-5 : Définition des valeurs E_{03} et E_{04} à partir du coefficient d'absorption.

Une seconde méthode consiste à rechercher le point d'inflexion de la 1^{ère} dérivée de α en fonction de l'énergie du photon, méthode dérivée de l'équation de Urbach [181].

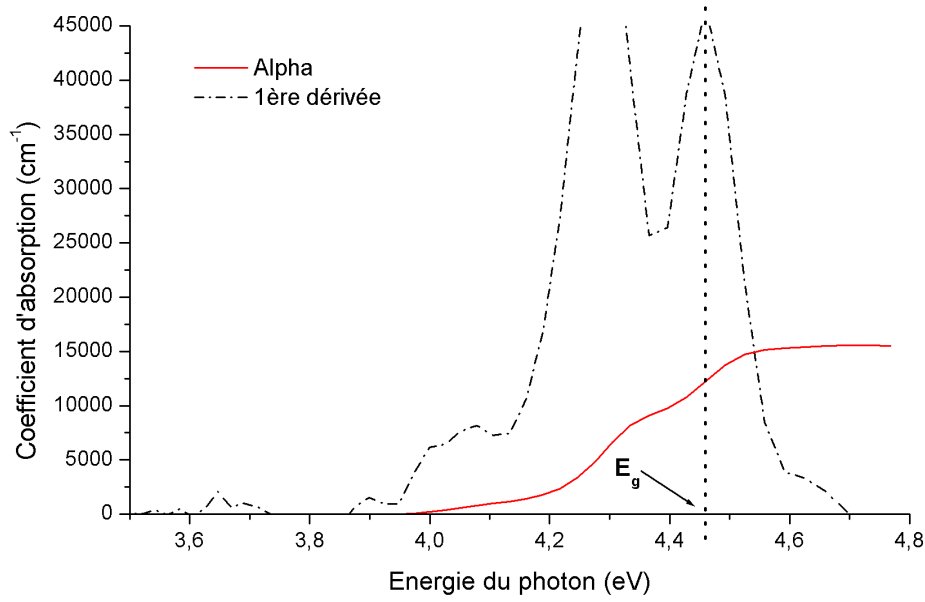


Figure IV-6 : Détermination de la largeur de bande interdite par la méthode du point d'inflexion de la 1ère dérivée du coefficient d'absorption.

Une technique, plus complexe, consiste à modéliser l'évolution du coefficient d'absorption avec l'énergie du photon.

De nombreux travaux ont été menés afin de comprendre le comportement des matériaux non cristallins, avec une attention particulière pour les semi-conducteurs amorphes. Ceux-ci montrent que le coefficient d'absorption peut être relié à l'énergie du photon par différentes lois de proportionnalité dépendant de la largeur de bande interdite. Les principaux modèles employés sont ceux de Tauc et de Cody définis tels que [189] :

$$\text{Modèle de Tauc : } h\nu \cdot \alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_T)^2 \quad \text{Eq. 80}$$

$$\text{Modèle de Cody : } \frac{\alpha(h\nu)}{h\nu} \propto (h\nu - E_C)^2 \quad \text{Eq. 81}$$

Où E_T et E_C représentent la largeur de bande interdite de Tauc et de Cody. Ces relations peuvent être également exprimées en fonction du coefficient d'extinction k . [191] L'introduction de ces différentes modélisations permet de définir un paramètre capable de juger de la qualité optique d'un matériau sans aucune ambiguïté. Ils sont donc couramment employés dans la recherche sur les semi-conducteurs. Un exemple de tracé suivant le modèle de Tauc est présenté en **Figure IV-7**. La largeur de la bande interdite, marquant le début de l'absorption, est déterminée à l'aide d'une simple régression linéaire.

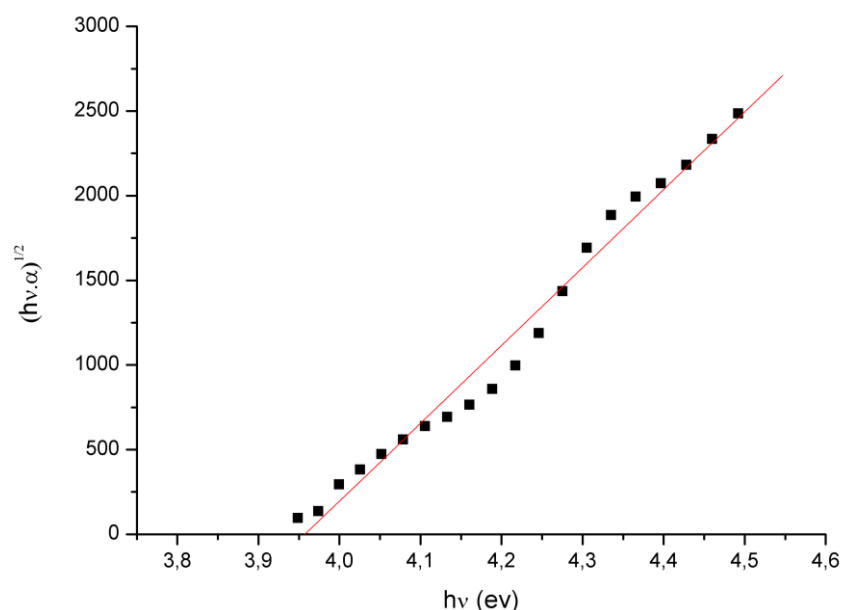


Figure IV-7 : Exemple de tracé de Tauc pour une monocouche de Ta₂O₅, la valeur de la largeur de la bande interdite est obtenue à l'intersection entre la droite de régression et l'axe des abscisses.

Il existe d'autres relations de proportionnalité, dépendant du type de transition optique considérée (directe, indirecte,...).[48, 192]. Ces modèles sont cependant moins utilisés par la communauté.

La technique du point d'inflexion a été employée pour déterminer la largeur de bande interdite d'une couche de Ta₂O₅. Le résultat obtenu est reporté dans le **Tableau IV-3** et est comparé aux valeurs obtenues précédemment. Une certaine disparité est observable. Une étude bibliographique indique que la largeur de bande interdite pour ce type de matériau varie entre 3,3 et 4,5 eV [55, 193-196]. Ces valeurs ont été obtenues en utilisant les différentes approches présentées ci-dessus. Une autre méthode, non présentée ici, utilise la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy ou EELS) [196]. On constate que la majorité des valeurs reportées au **Tableau IV-3** appartiennent à cet intervalle. Il est donc difficile de conclure quand au modèle le plus approprié. Cependant le modèle de Tauc Lorentz permet la détermination de l'indice de réfraction, de l'épaisseur et de la largeur de bande interdite à l'aide d'une unique procédure, minimisant ainsi la possibilité d'erreur.

Méthode	Band Gap (eV)
Point inflexion $d^2T/dh\nu^2$	4,37
Modèle de dispersion Tauc Lorentz	4,09
Modèle de dispersion MFB	3,18
Modèle de dispersion MFB + MDM	3,1

Tableau IV-3 : Tableau comparatif des différentes méthodes de détermination de la largeur de la bande interdite

La méthode Tauc Lorentz sera donc utilisée préférentiellement par la suite pour caractériser les différents échantillons sauf précision dans le texte. La précision obtenue sur la largeur de la bande interdite est d'environ 0,03 eV.

C. Etude comparative de différents oxydes

Chaque matériau possède des propriétés intrinsèques qui lui sont propres et à priori un seuil d'endommagement spécifique en régime femtoseconde. Le choix du matériau adéquat résulte toujours d'un compromis entre indice de réfraction, dispersion, tenue au flux, résistance mécanique et stabilité, propriétés qui dépendent fortement des conditions de dépôt employées. Le développement de composant à haute tenue au flux nécessite par conséquent d'étudier le comportement d'un grand nombre de matériaux, les diélectriques plus particulièrement. Différentes techniques de dépôt ainsi que différentes épaisseurs ont donc été testées dans ce but. Les seuils d'endommagement ont été mesurés suivant la procédure décrite au Chapitre III A pour une durée d'impulsion d'environ 520 fs et un faisceau de diamètre 53µm à 1/e. Une attention particulière sera portée aux morphologies d'endommagement car peu documentées en régime femtoseconde (cf. Chapitre I F).

1. Couches réalisées par évaporation assistée par faisceau d'ions

1.1. Seuils d'endommagement

Le résultat du test de LIDT est présenté en **Figure IV-8**. Les seuils de deux différents substrats nus sont également reportés pour comparaison.

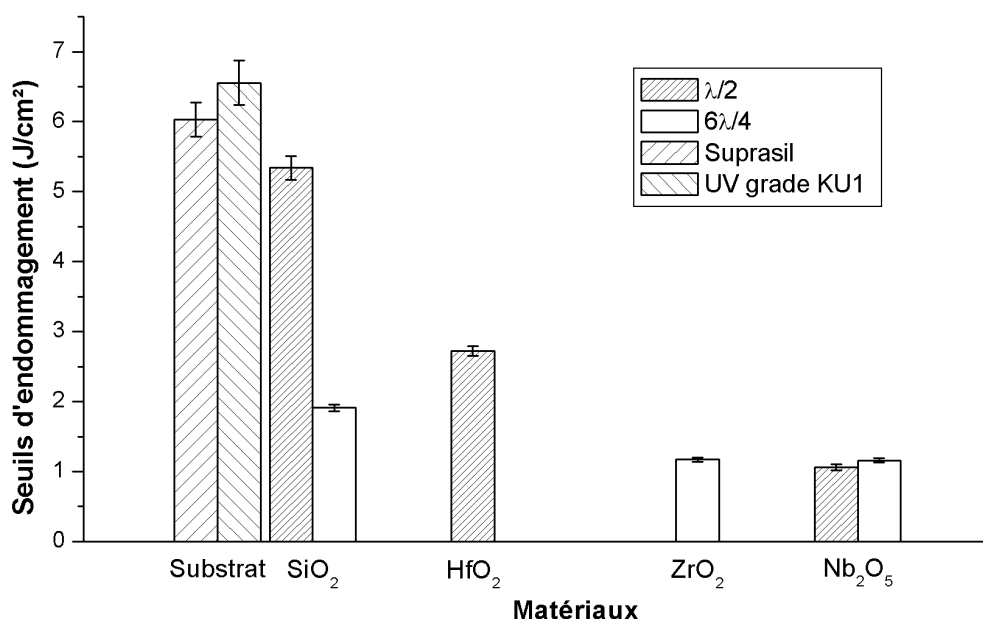


Figure IV-8 : Seuils d'endommagement de différentes monocouches réalisées par IAD et comparaison avec le substrat nu.

Une diminution du seuil est observable lorsque l'on tend vers les matériaux à haut indice et ce quelle que soit l'épaisseur déposée. Les deux substrats testés possèdent des seuils d'endommagement identiques. Ce constat est valable également pour les 2 couches Nb₂O₅, confirmant nos prédictions. Au contraire une grande disparité peut être observée pour SiO₂. Celle-ci peut être liée à un problème lors du dépôt. La couche SiO₂ d'épaisseur $6\lambda/4$ ne sera donc pas abordée par la suite, en raison de son seuil d'endommagement extrêmement faible. On constate que la maîtrise du dépôt s'avère cruciale pour l'obtention d'un seuil d'endommagement élevé.

1.2. Morphologies

Les morphologies de sites endommagés ont été observées par microscopie Nomarski (**Figure IV-9**) pour les différents matériaux et ce pour une fluence proche du seuil d'endommagement et une fluence largement supérieure au seuil.

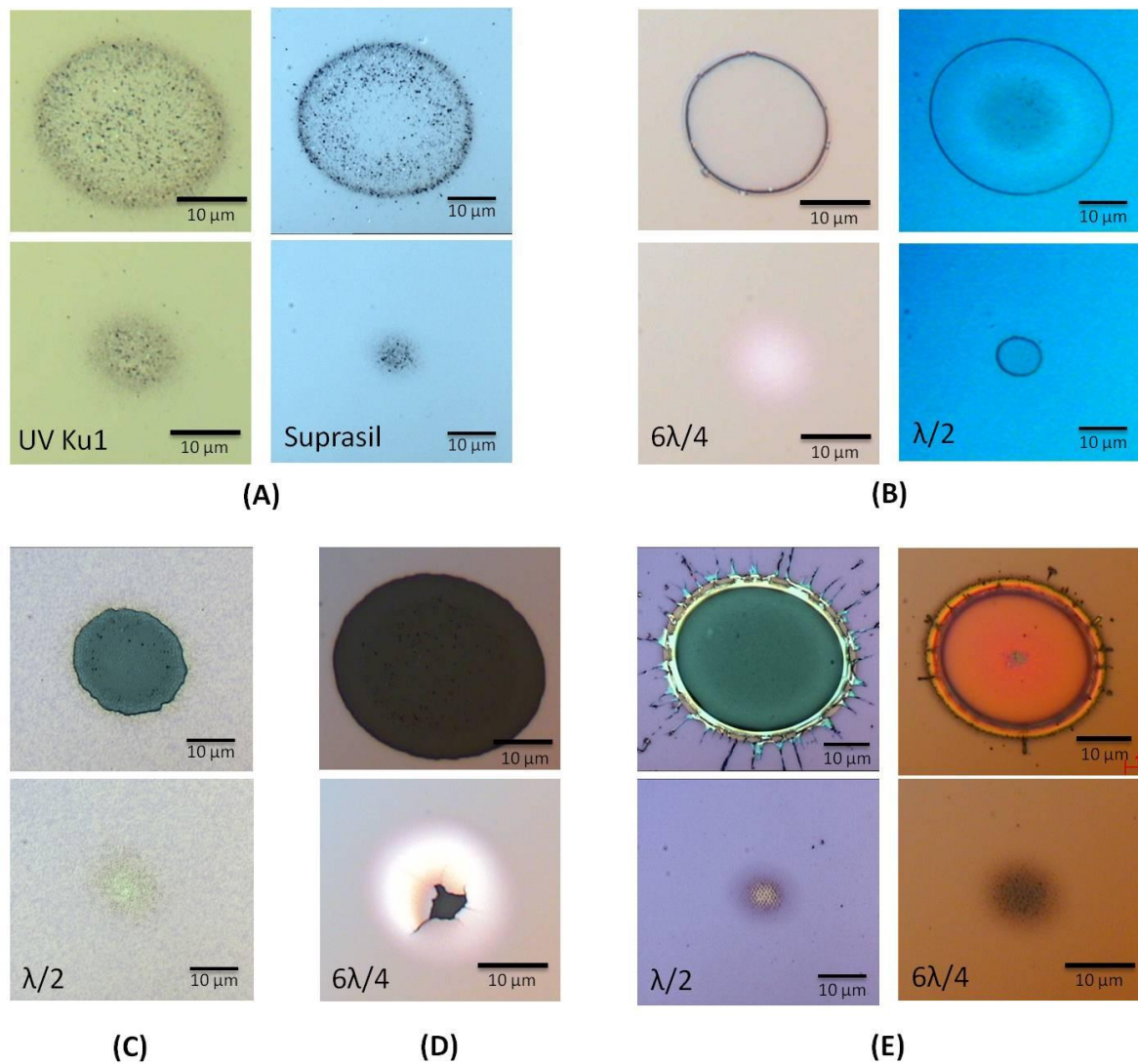


Figure IV-9 : Images Nomarski de différentes monocouches endommagées pour deux fluences différentes (proche du seuil d'endommagement et largement supérieure) : (A) substrat (B) SiO_2 (C) HfO_2 (D) ZrO_2 (E) Nb_2O_5 .

Les différences de morphologies observées prouvent que l'endommagement femtoseconde des couches minces est piloté par les propriétés intrinsèques du matériau et non par la présence de défauts nanométriques dans la couche comme c'est le cas pour les impulsions nanoseconde. Quelque soit l'échantillon, l'endommagement se produit au centre du faisceau et se présente sous une forme circulaire quelque soit la fluence, confirmant la nature intrinsèque du mécanisme d'endommagement. Le substrat de silice présente de multiples initiations, avec une surface présentant une grande irrégularité. L'origine de ces multiples départs est difficile à établir (Des défauts initiateurs, différents de ceux rencontrés en régime nanoseconde, peuvent en être l'origine. Il pourrait s'agir de défauts associés à des niveaux dans la bande interdite).

Concernant les couches minces, l'impulsion laser provoque l'apparition de multiples brûlures pour une fluence proche du seuil d'endommagement, possédant une organisation plus ou moins régulière, hormis pour la couche ZrO_2 . Les différences de morphologies entre échantillons augmentent avec la

fluence. Un mécanisme de fonte est identifié pour la couche Nb_2O_5 , accompagné d'un grand nombre de projections, alors qu'un décollement du film se produit pour ZrO_2 , HfO_2 et SiO_2 . Ce mécanisme de décollement trouve son explication dans la répartition de la densité électronique au sein de la couche (cf. Chapitre IV B.2.5). Afin d'illustrer ce propos l'évolution de la densité électronique en fonction de l'épaisseur et du temps a été calculée à partir du modèle présenté au Chapitre II, et ce pour une couche HfO_2 d'épaisseur $\lambda/2$. Le résultat obtenu est reporté en **Figure IV-10**.

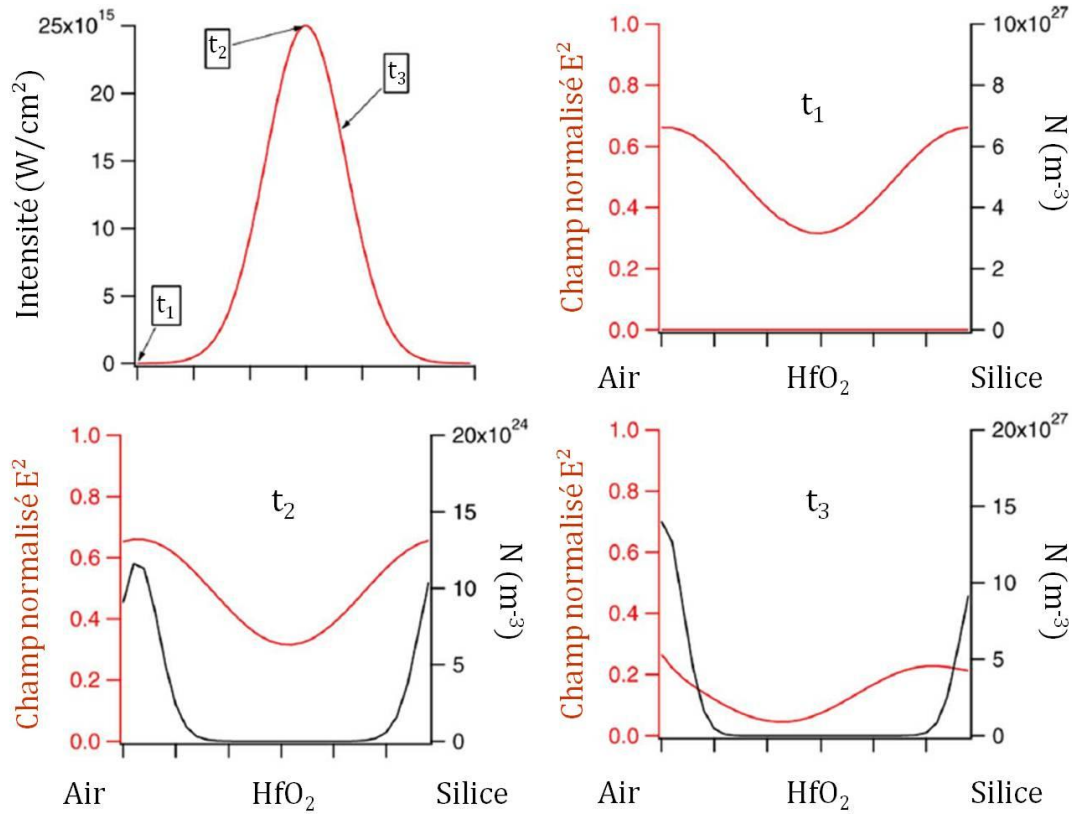


Figure IV-10 : Calcul transitoire de la distribution de l'intensité et de la distribution de la densité électronique dans une monocouche HfO_2 2H irradiée par une impulsion de 1 ps/ 1030nm/2,5 J/cm² (seuil théorique d'endommagement de 2 J/cm²). L'intensité en fonction du temps est représentée sur le graphe en haut à gauche. Les distributions de l'intensité et de la densité électronique sont tracées sur les trois autres graphes pour trois instants différents durant l'impulsion. Ces calculs tiennent en compte du changement de l'indice de réfraction induit par la distribution de la densité électronique à l'aide du modèle de Drude du gaz d'électrons libres.

La répartition de la densité électronique évolue au cours de l'impulsion en raison du changement de l'indice de réfraction. La densité croît et devient importante aux interfaces air/couche et couche/substrat. Un plasma doit alors se former à ces deux interfaces. Une impulsion ayant une fluence proche du seuil d'endommagement peut provoquer l'apparition de brûlures plasma en surface, la densité électronique critique étant atteinte tout d'abord à l'interface air/couche. Un décollement de la couche peut également survenir, mais nécessite une fluence plus grande afin d'atteindre la densité critique à l'interface couche/substrat. Ces hypothèses sont en bon accord avec les observations réalisées sur la couche HfO_2 . La présence d'effets transitoires durant l'interaction laser-couche ne doit donc pas être négligée. Ce constat semble également valable pour la couche Nb_2O_5 , malgré la présence d'effets thermiques. Le décollement de la couche semble survenir plus rapidement pour les couches

ZrO₂ et SiO₂. Une adhérence plus faible de la couche avec le substrat peut être envisagée. Aux vues de ces différences, les propriétés thermomécaniques jouent un rôle important dans le processus d'endommagement.

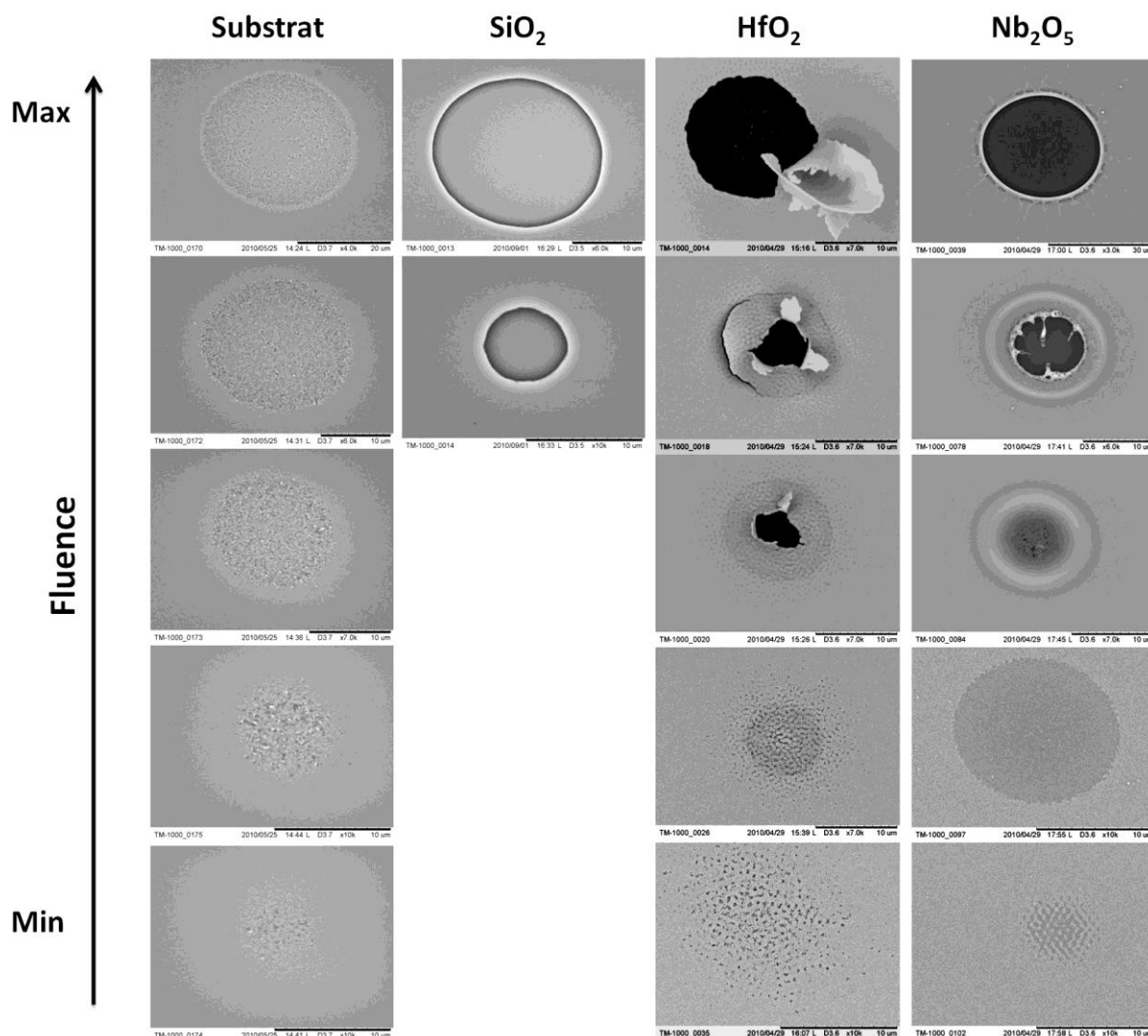


Figure IV-11 : Images MEB de différentes monocouches d'épaisseur $\lambda/2$ pour des fluences croissantes et comparaison avec un substrat de silice.

Afin de pousser plus avant nos investigations, des images MEB ont été réalisées sur les échantillons d'épaisseur $\lambda/2$ et sont reportées pour différentes fluences en **Figure IV-11**. Il est important de noter que les images d'une même ligne ne correspondent pas à un même niveau de fluence, les seuils d'endommagement étant différents pour chaque échantillon. Quelque soit le matériau, on constate une forte évolution de la morphologie avec la fluence. Comme noté auparavant les différences de morphologies entre échantillons augmentent pour les fluences élevées. Le comportement de la couche HfO₂ correspond en tout points à celui prédit. Des brûlures apparaissent tout d'abord en surface. A forte fluence un décollement de la couche se produit. L'observation par MEB permet de révéler des cas intermédiaires marqués par la présence d'un décollement au centre de la couche entouré de brûlures. Ce type de morphologie est la conséquence du profil gaussien de

l'impulsion. La densité d'électrons atteinte au sommet de la gaussienne est suffisante pour provoquer le décollement de la couche, à l'inverse des pieds de l'impulsion, pour lesquels la densité d'électrons est insuffisante. Ce constat semble également valable pour Nb_2O_5 .

2. Couches réalisées par pulvérisation ionique

2.1. Seuils d'endommagement

Nous présentons ici les résultats obtenus pour les échantillons réalisés suivant la technique IBS (cf. **Figure IV-12**).

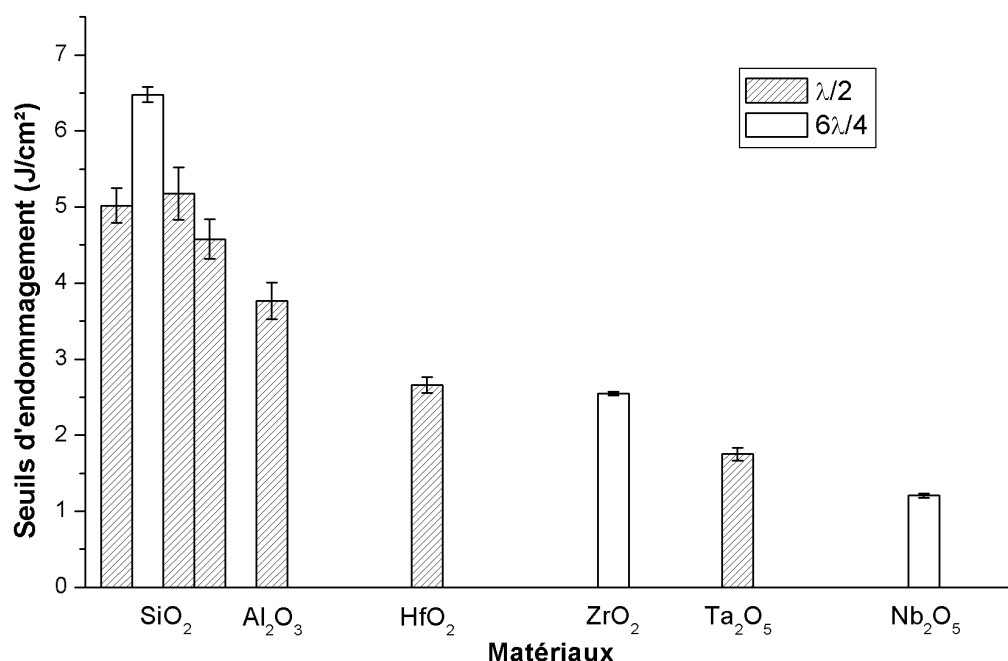


Figure IV-12 : Seuils d'endommagement de différentes monocouches réalisées par IBS.

Un comportement similaire aux échantillons IAD peut être observé. La couche Nb_2O_5 présente le seuil d'endommagement le plus faible. Les couches SiO_2 d'épaisseur $\lambda/2$ présentent un seuil d'endommagement identique, confirmant la validité de la procédure de test d'endommagement. Les valeurs obtenues pour ces couches s'avèrent cependant légèrement plus faibles que pour la couche SiO_2 d'épaisseur $6\lambda/4$. On verra par la suite que cette différence peut être directement liée à la largeur de bande interdite.

2.2. Morphologies

Les morphologies de sites endommagés ont été observées par microscopie Nomarski. Comme le montre la **Figure IV-13** chaque échantillon présente à haute fluence une morphologie d'endommagement qui lui est propre. Des propriétés thermomécaniques différentes peuvent être à l'origine de ces variations. Des processus thermiques importants semblent se produire durant

l'endommagement pour les couches Nb_2O_5 et Ta_2O_5 . Un décollement de la couche, similaire aux échantillons IAD, se produit vraisemblablement pour les autres échantillons.

Concernant les couches SiO_2 (cf. **Figure IV-14**), des différences peuvent être observées entre échantillons d'épaisseurs différentes, mais également entre échantillons de même épaisseur.

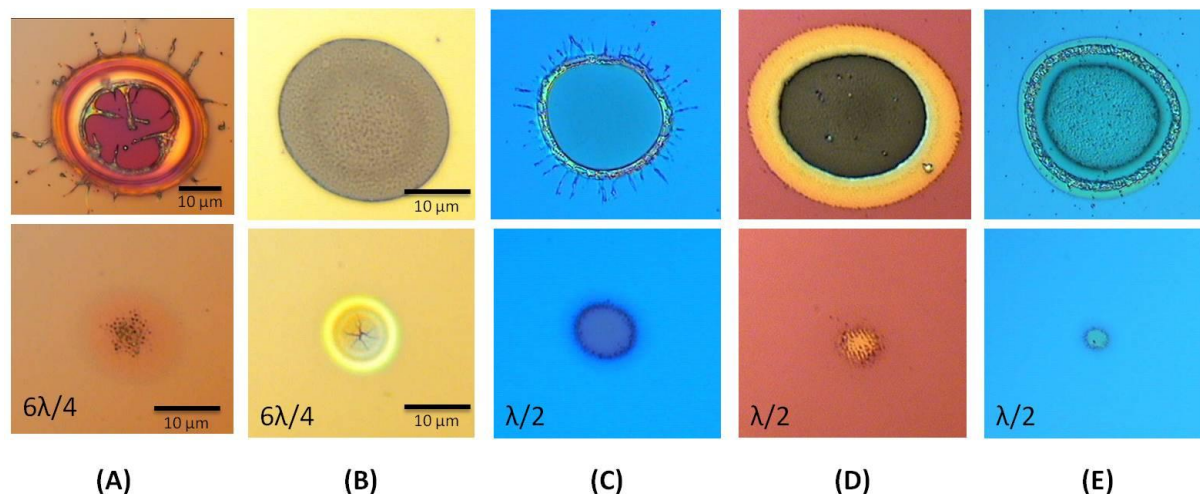


Figure IV-13 : Images Nomarski de dommages réalisés sur différentes monocouches pour deux fluences : (A) Nb_2O_5 (B) ZrO_2 (C) Ta_2O_5 (D) HfO_2 (E) Al_2O_3 .

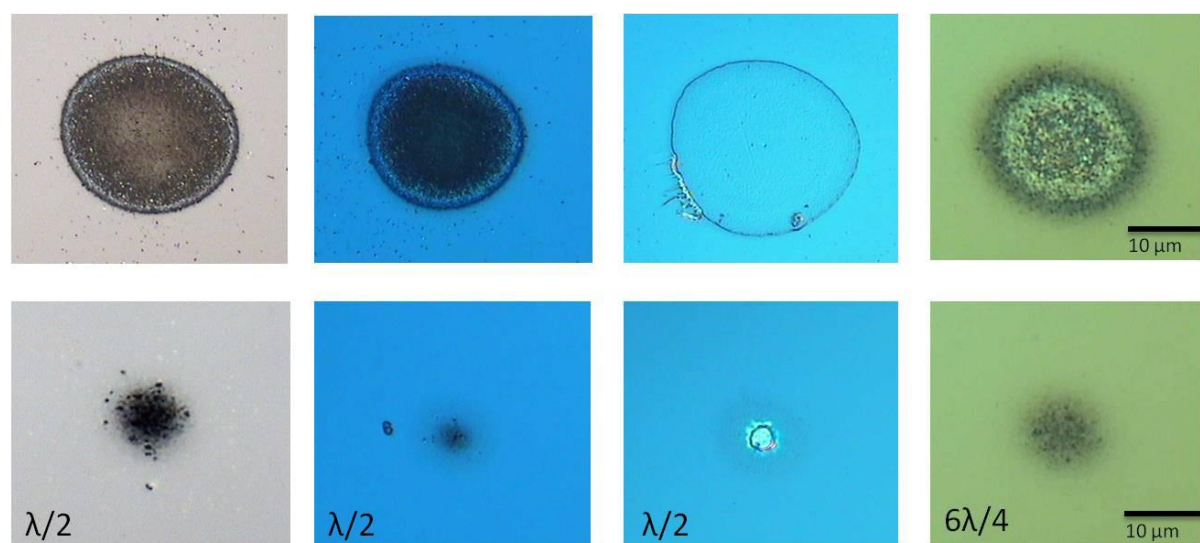


Figure IV-14 : Images Nomarski de dommages réalisés sur monocouches SiO_2 .

Des images MEB des différents échantillons d'épaisseur $\lambda/2$ ont été réalisées et sont reportées en **Figure IV-15**. Ces observations confirment l'augmentation de la variabilité entre échantillon avec la fluence. Près du seuil d'endommagement les morphologies des échantillons Ta_2O_5 , HfO_2 et Al_2O_3 s'avèrent très similaires. Les images réalisées pour 2 des couches SiO_2 réalisées par IBS montrent clairement une différence de mécanismes.

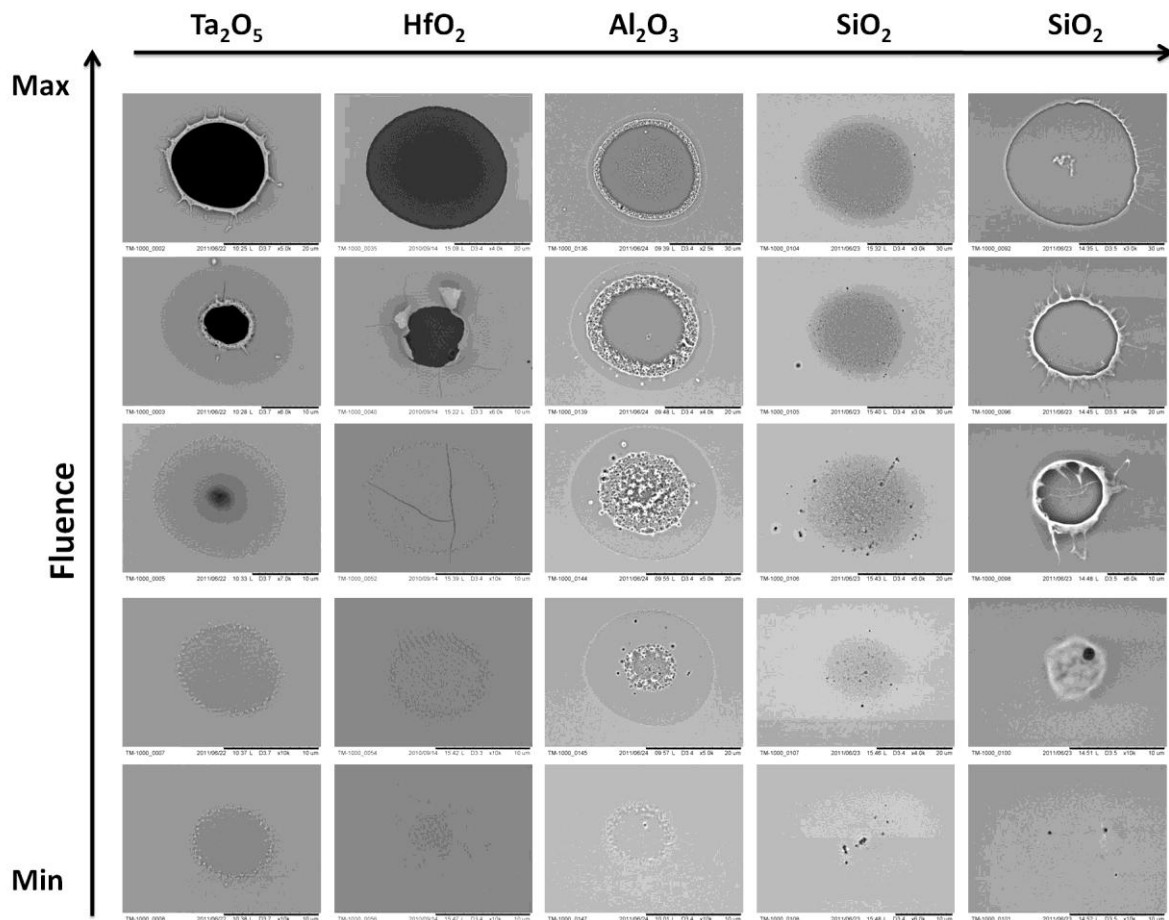


Figure IV-15 : Images MEB de dommages obtenus sur les monocouches d'épaisseur $\lambda/2$ produites par le LZH.

Après avoir commenté les résultats nous rediscuterons des mécanismes d'endommagement au Chapitre IV C.4.

3. Epaisseur

L'épaisseur de la couche déposée peut être envisagée comme un paramètre important. Le modèle développé au Chapitre II a permis d'expliquer les morphologies d'endommagement obtenues. La répartition du champ électrique et son évolution au cours de l'impulsion influent fortement sur le seuil d'endommagement, particulièrement en régime subpicoseconde où les processus électroniques gouvernent. Afin d'évaluer l'impact de celle-ci sur le seuil d'endommagement, 4 couches de Ta_2O_5 de différentes épaisseurs (H/2, H, 2H et 4H à 1030nm) ont été déposées par IAD sur substrat de silice Suprasil.

3.1.Caractérisation

Les propriétés optiques et électroniques des 4 échantillons ont été mesurées suivant la procédure décrite au paragraphe Chapitre IV A via le modèle de Tauc Lorentz. L'ensemble des résultats obtenus est répertorié dans le **Tableau IV-4**.

Epaisseur	n_{TL}	h_{TL} (nm)	E_{TL} (eV)	I_{loc}/I_{inc}
H/2	2,09	64,49	4,10	0,66
H	2,11	122,77	4,13	0,66
2H	2,09	247,03	4,14	0,51
4H	2,10	487,61	4,09	0,58

Tableau IV-4 : Propriétés des couches Ta₂O₅.

Les différents échantillons possèdent des indices de réfraction et des largeurs de bande interdite identiques, permettant ainsi une parfaite comparaison entre les couches. Le facteur de surintensification a été également déterminé à partir de la répartition du champ électrique.

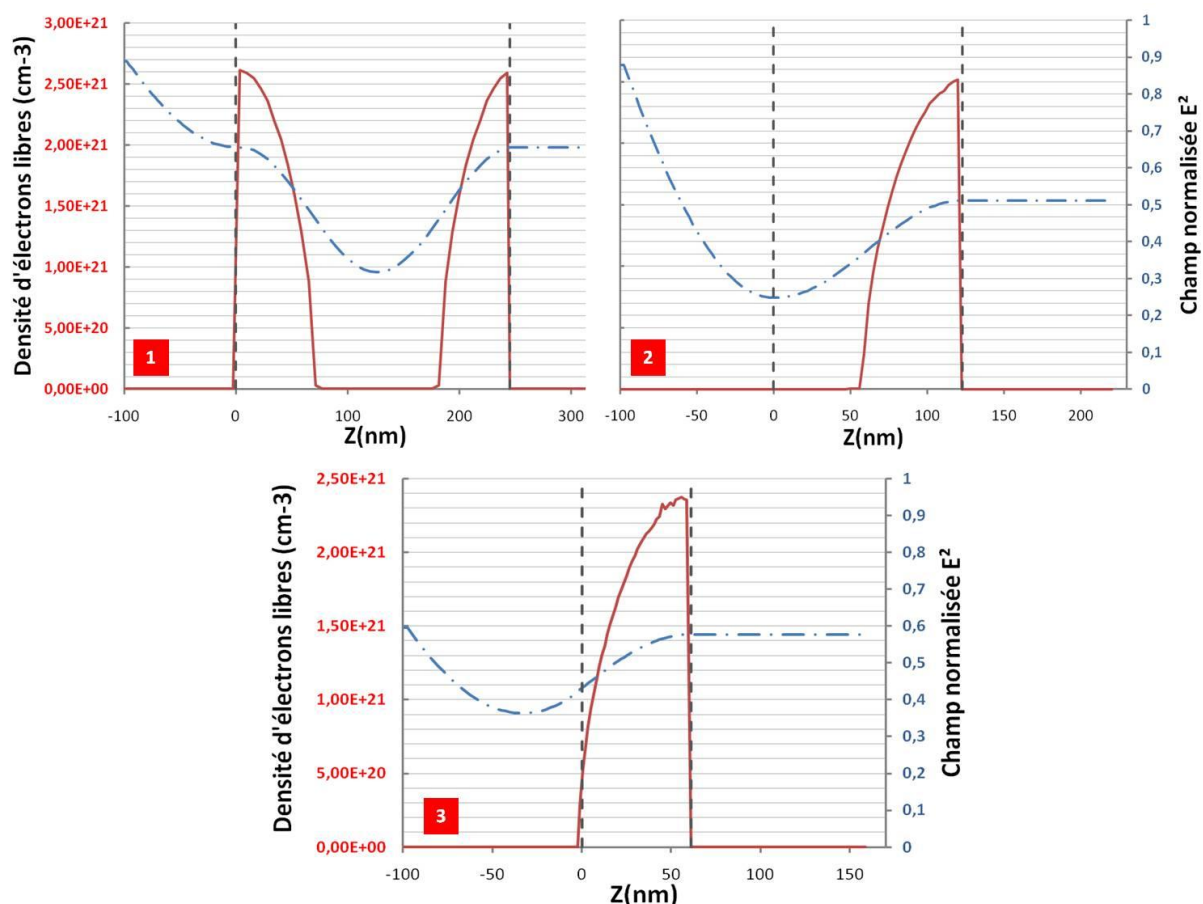


Figure IV-16 : Répartition du champ électrique (trait pointillé) et densité d'électrons libres associée (trait continu) pour trois couches Ta₂O₅ d'épaisseur : (1) 2H (2) H et (3) H/2.

Les échantillons 4H et 2H possèdent une répartition du champ électrique de même allure, c'est pourquoi seule la répartition au sein de la couche 2H a été représentée. Les couches H et H/2 présentent quant à elles une répartition différente du champ électrique.

3.2. Seuils d'endommagement

Les seuils d'endommagement ont été mesurés suivant la procédure décrite au Chapitre III A pour une durée d'impulsion de 524 fs et un diamètre de faisceau de $53\mu\text{m}$ à $1/e$. Le résultat du test de LIDT est présenté dans le graphique ci-dessous :

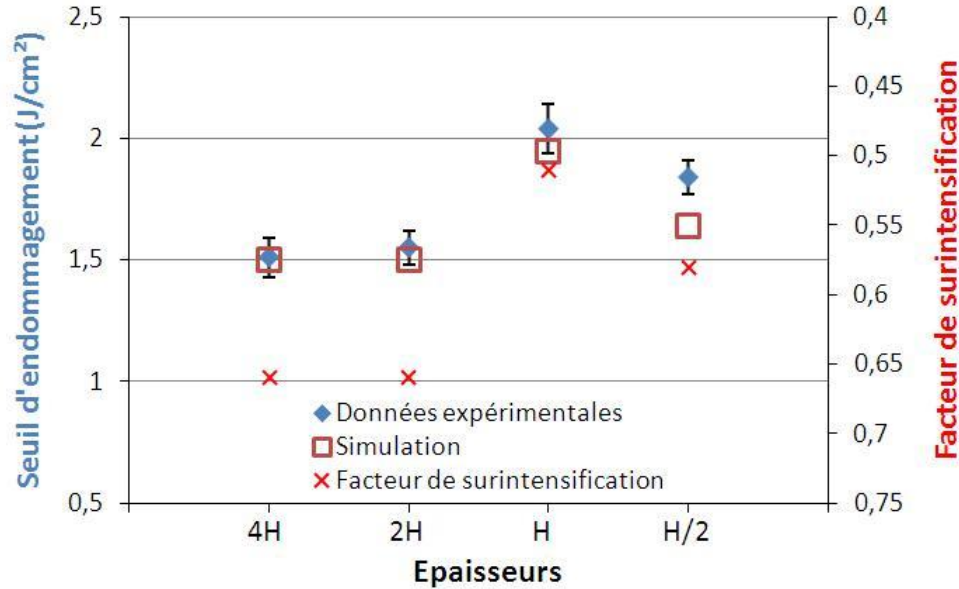


Figure IV-17 : Seuils d'endommagement théoriques et simulés de couches Ta_2O_5 de différentes épaisseurs. Calcul effectué avec $n=2,1$, $E_g = 5,1$, $m=0,5m_e$ et $\rho = 300\text{fs}$

On constate une augmentation du seuil pour les couches les plus fines, tandis qu'aucune différence n'est visible pour les couches 2H et 4H. Ce comportement peut être expliqué simplement à l'aide du champ électrique. En effet la répartition du champ électrique est identique pour les couches 4H et 2H, le facteur de surintensification atteignant une valeur maximale de 0,66. Un seuil d'endommagement identique est donc prévisible, et correspond en tout point à nos observations. Les couches H et H/2 présentent quant à elle une répartition du champ électrique différente, avec un facteur de surintensification respectif de 0,51 et 0,58. Ces valeurs étant plus faibles que 0,66, une augmentation du seuil est attendue, celle-ci étant d'autant plus importante que le facteur de surintensification est faible. Le comportement des couches H et H/2 correspond à cette prédiction.

3.3. Morphologies

Les morphologies des sites endommagés ont été observées pour différentes fluences par microscope Nomarski (**Figure IV-18**). Pour des fluences proches du seuil d'endommagement, les morphologies observées sont relativement similaires en microscopie Nomarski, et sont caractérisées par ce qui semble être un changement d'indice de réfraction ou une brûlure par le plasma.

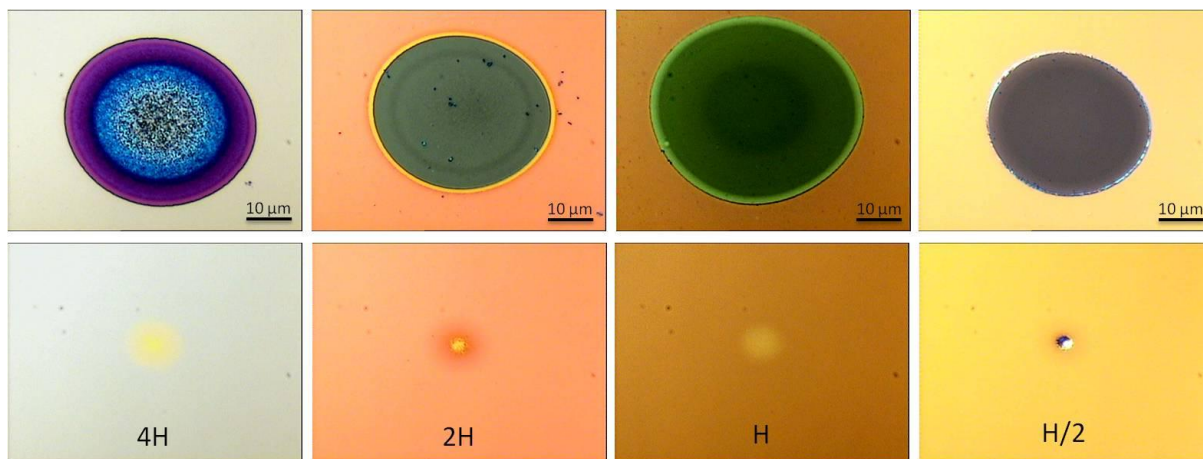


Figure IV-18 : Images Nomarski d'échantillons Ta_2O_5 de différentes épaisseurs pour 2 fluences différentes

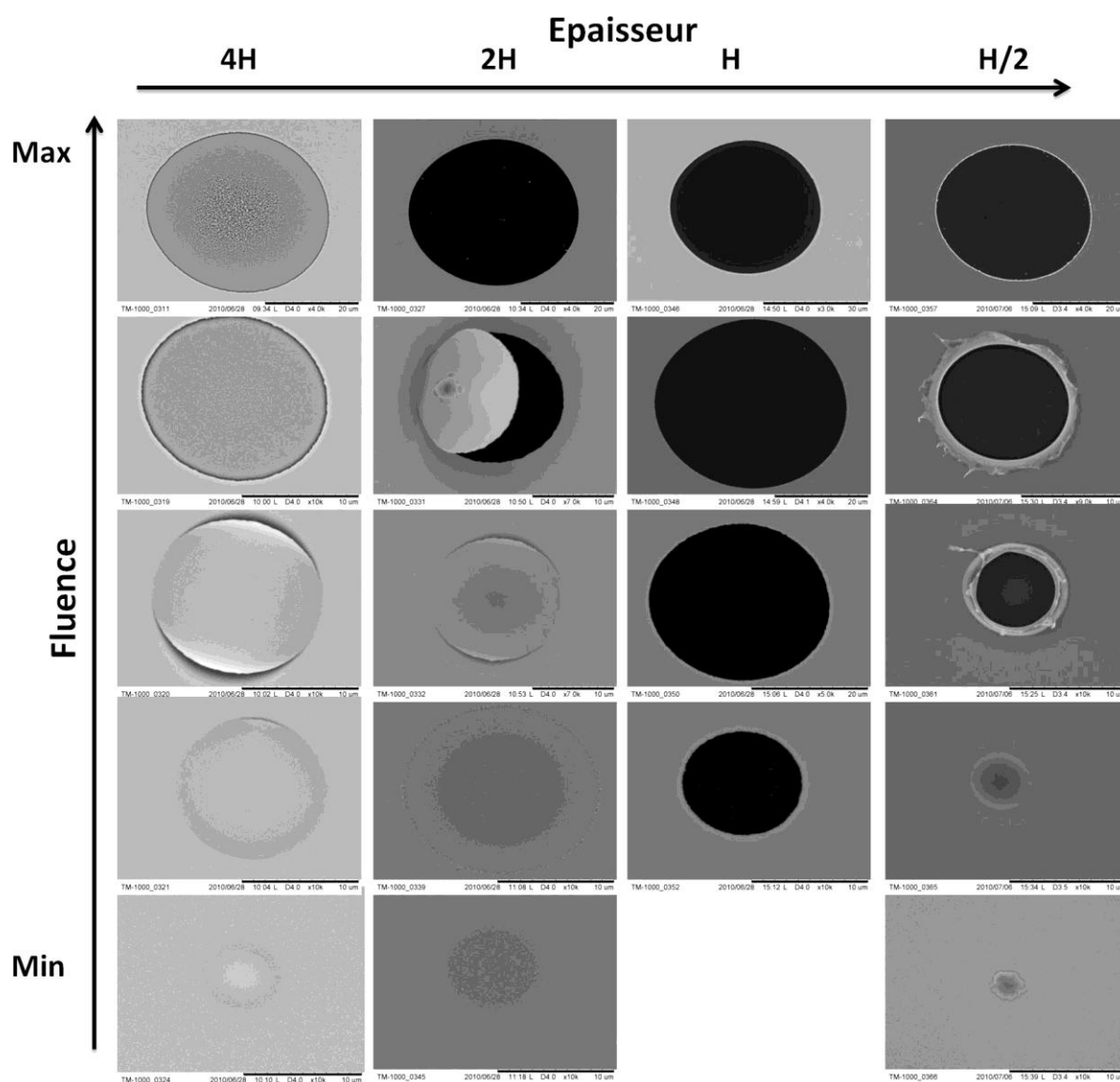


Figure IV-19 : Images MEB de sites endommagés (1on1) en fonction de l'épaisseur pour des fluences laser croissantes. Chaque image correspond à une fluence spécifique.

L'utilisation du MEB permet de mettre en évidence certaines différences (cf. **Figure IV-19**). En effet la manière dont évolue la morphologie d'endommagement avec la fluence dépend de l'épaisseur considérée. Pour les couches épaisses (4H et 2H), un décollement de la couche se produit. Près du seuil d'endommagement, une faible modification de la couche est observable. Ce comportement n'est pas sans rappeler celui obtenu précédemment pour les couches IAD et IBS. Par contre un comportement différent est observé pour les couches fines (H et H/2). Pour l'échantillon H, un décollement de la couche se produit dès que le seuil d'endommagement est atteint, le champ dans cette couche étant maximal à l'interface couche-substrat. Pour l'échantillon H/2, un phénomène de fonte, indicateur de processus thermiques, se produit. Une différence de champ existe entre la couche H et H/2 mais celle-ci ne permet pas d'expliquer une telle différence de comportement. Une légère différence en termes de propriétés thermomécaniques est envisageable. Celle-ci permettrait notamment d'expliquer l'écart observé entre la simulation et le seuil d'endommagement mesuré pour la couche H/2.

4. Comparaison entre matériaux et discussion

Comme indiqué au paragraphe précédent l'épaisseur déposée influe fortement sur le seuil d'endommagement. Les différences observées sont directement liées à la répartition du champ électrique au sein de la couche et notamment à la valeur maximale du facteur de surintensification. Afin d'établir quelques comparaisons tout en s'affranchissant de ce problème d'épaisseur, il est nécessaire de calculer le seuil interne de chaque couche. Celui-ci est calculé à partir du produit du seuil d'endommagement avec le facteur de surintensification. L'ensemble des valeurs de seuils obtenues a été reporté dans la **Figure IV-20**. En plus des échantillons déjà testés vient s'ajouter une couche Ta₂O₅ réalisée par MS ainsi qu'une couche ZrO₂ réalisée par EBD, testées toutes deux suivant des conditions similaires aux autres échantillons.

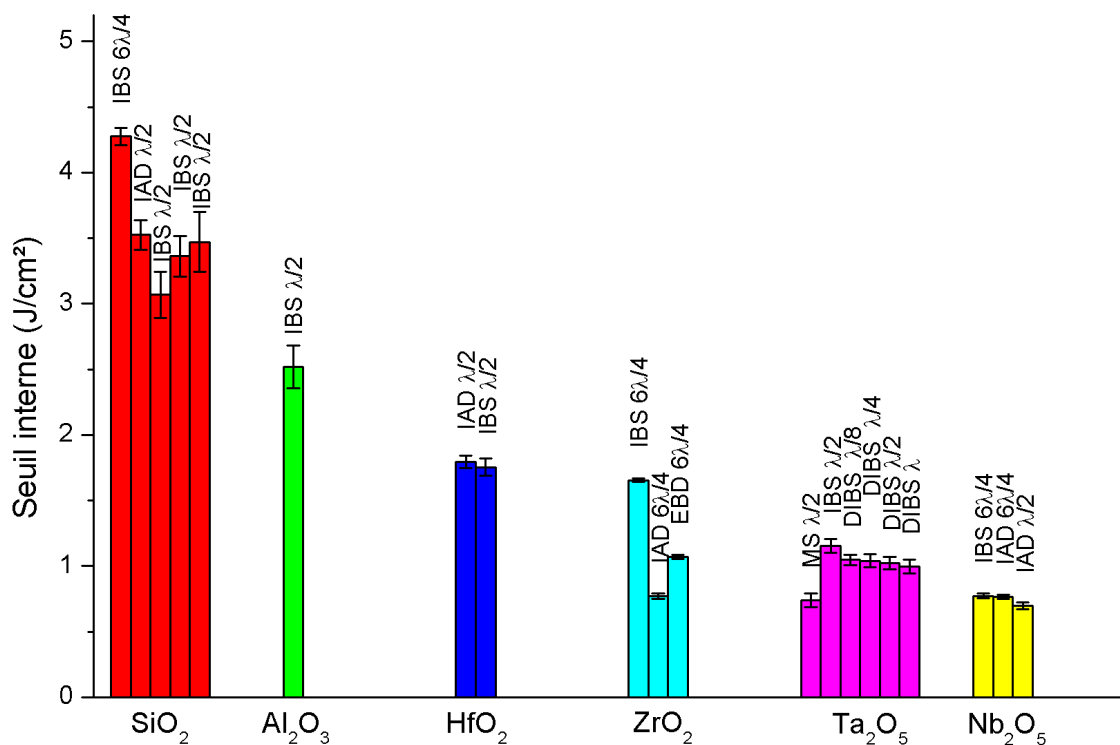


Figure IV-20 : Récapitulatif des seuils d'endommagement mesurés en fonction du matériau

Les différences de seuils observées entre les deux techniques de dépôt (IAD et IBS) sont très faibles sauf pour les échantillons ZrO₂ et SiO₂. Les différences observées pour SiO₂ sont parfaitement corrélées aux valeurs de largeur de bande interdite, comme nous le verrons par la suite. Concernant ZrO₂, les techniques IAD et EBD ne semblent pas optimisées, démontrant ainsi l'importance de la maîtrise de la technique de dépôt sur le seuil d'endommagement. De même une différence importante existe entre la technique DIBS et la technique MS dans le cas des échantillons Ta₂O₅. La technique MS employée a été adaptée pour des dépôts sur de très grandes surfaces, dans le cadre de la plateforme PACA2M. Ceci peut expliquer le seuil différent obtenu par rapport à la technique DIBS, adaptée aux composants de petite taille.

Afin de comparer ces résultats à la loi empirique décrite au Chapitre I F.2.1, les différents seuils obtenus ont été tracés en fonction de la largeur de bande interdite. Pour ce faire, les échantillons ont été caractérisés suivant les techniques décrites au Chapitre IV B.3. Les données issues de ces mesures sont reportées dans le **Tableau IV-5**. Une partie des échantillons n'a pu être caractérisée en raison d'un comportement non modélisable pour certains ou d'un manque de temps à l'heure où nous écrivons ces lignes.

Matériaux	Techniques	Epaisseurs	n	h (nm)	E _g (eV)	Méthodes
Nb ₂ O ₅	IAD	$\lambda/2$	2,21	231,8	3,41	Tauc-Lorentz
	IBS	$6\lambda/4$	2,23	717	3,46	Sellmeier + Tauc
ZrO ₂	IBS	$6\lambda/4$	2,09	759	4,74	Sellmeier + Tauc
Ta ₂ O ₅	IBS	$\lambda/2$	2,043	261	4,26	Sellmeier + Tauc
	DIBS	λ	2,10	487,61	4,10	Tauc-Lorentz
		$\lambda/2$	2,09	247,03	4,13	
		$\lambda/4$	2,11	122,77	4,14	
		$\lambda/8$	2,09	64,49	4,09	
HfO ₂	IBS	$\lambda/2$	2,034	264	5,55	Sellmeier + Tauc
Al ₂ O ₃	IBS	$\lambda/2$	1,652	322	6,46	Sellmeier + Tauc
SiO ₂	IBS	$6\lambda/4$	1,48	-	8,3	Sellmeier + Tauc
		$\lambda/2$	1,469	366	7,54	
		$\lambda/2$	1,451	358	7,49	
		$\lambda/2$	1,497	361	7,51	

Tableau IV-5 : Caractéristiques des différents échantillons testés.

Les différentes valeurs ont été reportées sur la **Figure IV-21**. Le seuil d'endommagement évolue de manière quasi linéaire avec le seuil d'endommagement.

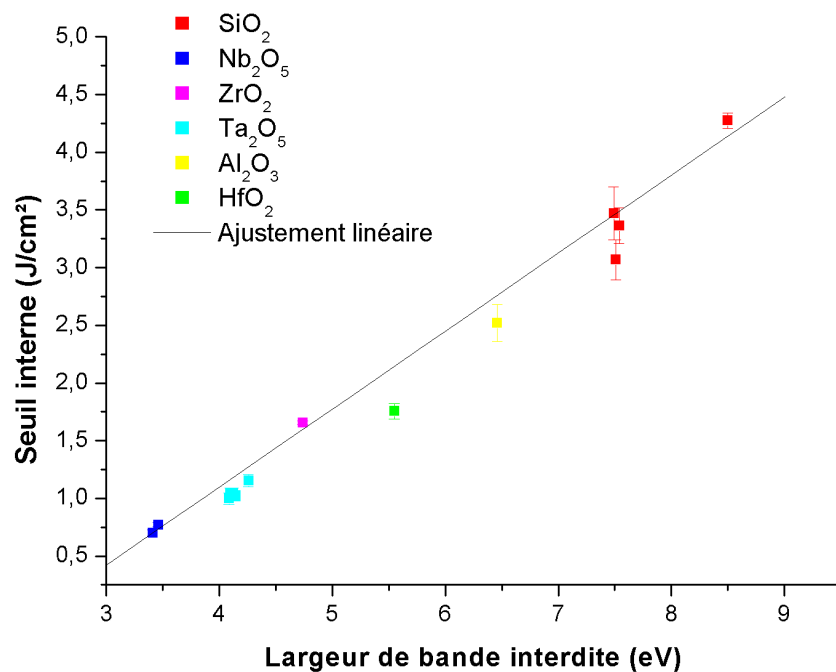


Figure IV-21 : Evolution du seuil d'endommagement avec la largeur de bande interdite.

Un ajustement linéaire a été réalisé en s'appuyant sur la loi empirique employée par Mero à 800 nm (cf. Eq. 49). Les paramètres c_1 , c_2 et k obtenus sont situés dans les barres d'erreurs données à la référence [14].

D. Etude spécifique des couches HfO₂

Dans cette étude, nous nous sommes concentrés principalement sur un matériau : l'oxyde d'hafnium (HfO₂). Il est considéré comme le plus important des matériaux à haut indice pour la production de composants optiques multicouches pour des applications UV et IR. En plus de ses bonnes propriétés optiques et mécaniques, il est connu pour son seuil d'endommagement laser élevé: il a en effet été démontré par le biais de différentes études que des couches HfO₂ avec un seuil très élevé peuvent être obtenues pour les régimes nanoseconde [171, 197-201], picoseconde [14] et femtoseconde [14, 128]. Lorsqu'il est combiné à un matériau de faible indice, comme la silice, HfO₂ constitue le point faible d'un empilement multicouche lorsque la résistance au flux laser est concernée. L'étude de ce matériau suscite donc beaucoup d'intérêt, notamment en fonction des conditions de dépôt. En effet, en régime nanoseconde, où l'initiation des dommages est liée à des défauts, le seuil dépend fortement du processus de dépôt [26]. En régime femtoseconde, cependant, lorsque les endommagements laser sont liés à la largeur de bande interdite, cette dépendance existe mais est très faible [128]. Il est donc intéressant d'étudier comment cette dépendance change avec la durée d'impulsion ainsi que son lien avec les différentes propriétés du matériau en explorant des durées d'impulsions intermédiaires. À cette fin, un ensemble de monocouches de HfO₂ avec quatre procédés de dépôt a été produit. Afin d'étudier l'évolution du seuil en fonction de la durée d'impulsion pour une gamme de durée la plus large possible, un partenariat a été mis en place avec l'Université de Vilnius en Lituanie, soutenu par les programmes EGIDE et Laserlab. Les différentes mesures (caractérisation, LIDT) ont été effectuées sur différentes plateformes disponibles au Centre de recherche laser de l'Université de Vilnius (VULRC) ou à l'Institut Fresnel (IF), dont certaines ont été développées spécialement à cette occasion. L'objectif de cette campagne d'essais a été d'étudier plus finement l'influence de la technologie de dépôt en comparant les seuils et les morphologies de dommages à des durées d'impulsions différentes, les morphologies d'endommagement étant rarement rapportées dans la littérature et aucune donnée n'étant disponible autour de 1030 nm.

Pour cette étude, des substrats de silice (Corning 7980) de 2,5 cm de diamètre, provenant tous du même lot de fabrication, ont été utilisés. Les procédures de polissage et de nettoyage faisant partie des paramètres déterminants dans la fabrication de couches minces à haute tenue au flux [172, 202], une attention particulière a été portée sur ces étapes. Les substrats ont été polis par le fabricant pour des applications à haute tenue au flux. En ce qui concerne le nettoyage des substrats avant dépôt, une procédure automatique de nettoyage en milieu aqueux a été employée, comprenant notamment une immersion dans un bac à ultra-son et un autre contenant un détergent. Les substrats sont ensuite rincés avec de l'eau déionisée et enfin séchés. Les couches de HfO₂ ont été déposées selon différentes techniques : EBD, RLVIP et DIBS.

Les couches EBD ont été déposées à partir de deux sources différentes : Hf métal ou directement HfO₂ et seront notées respectivement EBD-Hf et EBD-HfO₂. Les échantillons RLVIP ont quant à eux été fabriqués à partir du Hf métal. Notons que tous les dépôts ont été effectués sous atmosphère réactive d'oxygène, et ce même lorsque le matériau source est du HfO₂, afin de contrôler au mieux la stœchiométrie du matériau déposé. Les paramètres de dépôt ont une forte influence sur la tenue au flux, puisque qu'ils vont influencer sur la stœchiométrie, la structure de la couche, le nombre et la composition des défauts, les contraintes résiduelles. En effet, il a été montré dans le cas de couches HfO₂ que les paramètres tels que la température de dépôt, le matériau source (oxyde ou métal), les paramètres d'assistance, la vitesse de dépôt, les pressions partielles jouent un rôle majeur [170-175]. Nous voyons donc que l'obtention de couches à haute tenue au flux peut se révéler être un problème ardu.

L'étude présentée ici a été menée à 1030 nm sur des couches minces d'épaisseur optique $\lambda/2$ à 1064 nm (2H à 1064 nm).

Pour chaque technologie de dépôt, deux échantillons ont été fabriqués, l'un pour les caractérisations non destructives, et l'autre pour les tests de tenue au flux laser, ceci afin de s'affranchir au maximum des contaminations externes qui pourraient fausser les mesures. De plus, un substrat "nu", qui a été nettoyé en même temps et stocké dans les mêmes conditions que les autres échantillons, a été conservé et ce pour chaque technique de dépôt.

1.1. Rugosité

Les rugosités RMS des échantillons ainsi que celle d'un substrat "nu" du même lot sont reportés dans le **Tableau IV-6**. Une rugosité relativement importante a été mesurée sur les échantillons EBD-Hf et EBD-HfO₂, qui s'explique par la structure colonnaire de ces couches. La couche DIBS présente une rugosité anormalement élevée qui pourrait s'expliquer par une micro-cristallisation du matériau, peut être due à l'épaisseur importante de la couche ou à une température élevée durant le dépôt.

N°	Matériaux	Rugosité RMS (nm)	n _C	n _{TL}	n _E	h _C (nm)	h _{TL} (nm)	h _E (nm)	E _{TL} (eV)
-	Substrat	0,5	-	-	-	-	-	-	-
1	DIBS	3,4	1,96	-	2,06	271,4	-	269	-
2	RLVIP	0,4	2,09	2,13	2,13	254,5	250,2	250	5,14
3	EBD-Hf	4,4	1,84	1,94	1,87	289,1	301,8	317	5,17
4	EBD-HfO ₂	3,1	1,84	1,93	1,86	289,1	307,8	320	3,02

Tableau IV-6 : Récapitulatif des propriétés pour les différents échantillons

1.2. Cristallinité

Pour apporter des informations supplémentaires, des mesures de diffraction par rayons X ont été effectuées sur ces échantillons lors de la thèse d'A. Ciapponi.[114] L'ensemble des échantillons montre une structure cristalline. La phase cristalline des échantillons EBD a été identifiée comme des

cristaux monocliniques d'HfO₂ orientés aléatoirement, tandis que la cristallinité des échantillons DIBS et RLVIP s'avère orientée et orthorhombique. Les phases orthorhombiques d'HfO₂ correspondent à des phases hautes pressions du matériau et leur présence est un indicateur de contraintes dans ces couches, ce qui survient au cours des processus de dépôt à haute énergie.

1.3. Propriétés optiques et électroniques

L'indice de réfraction n_c des couches a été calculé à l'aide d'une méthode numérique classique. Les différentes valeurs obtenues ainsi que les épaisseurs h_c correspondantes sont reportées dans le **Tableau IV-6**.

La valeur de l'indice de réfraction nous apporte des indications sur la densité d'une couche mince : plus une couche sera compacte, plus son indice de réfraction se rapprochera de la valeur volumique du matériau déposé. Dans le cas présent, la couche RLVIP présente l'indice de réfraction le plus élevé, se rapprochant fortement de l'indice "volumique" du HfO₂ [171][117]. La couche RLVIP est donc une couche très compacte. Les couches EBD-Hf et EBD-HfO₂ ont un comportement similaire : elles présentent toutes les deux des indices optiques bas, liés à la porosité de ces couches. Enfin, la couche DIBS montre un comportement intermédiaire.

Ces échantillons ont également été analysés à l'aide d'un ellipsomètre spectral (SOPRA GES5) basé à l'Institut de Physique de Vilnius. Les valeurs d'indices de réfraction sont obtenues en modélisant les mesures à l'aide de la dépendance spectrale de Sellmeier. Les valeurs d'indice de réfraction à 900 nm, notées n_E , sont reportées dans le **Tableau IV-6** ainsi que l'épaisseur mécanique h_E déduite de l'analyse des mesures.

Malgré quelques différences, sans doute liées aux méthodes d'ajustement des données, les mesures ellipsométriques confirment le comportement observé. Précisons également que les mesures ellipsométriques ont été effectuées à 2 ans d'intervalle des mesures spectrophotométriques.

L'analyse de l'ensemble des couches HfO₂ par le biais du modèle de Tauc Lorentz est également présentée au **Tableau IV-6**. La couche obtenue par DIBS présente un comportement qui ne permet pas sa modélisation. La couche réalisée par EBD-HfO₂ présente une valeur de largeur de bande interdite anormalement faible comparée à la couche EBD-Hf.

2. Procédure de test

Différents bancs d'endommagement disponibles dans les deux institutions participantes ont été utilisés pour cette étude et sont décrits en Annexe D. Les différentes expériences sont entièrement contrôlés par ordinateur afin d'automatiser les mesures. Comme nous avons pu le voir au Chapitre I F.2.3, certaines publications signalent une dépendance du seuil d'endommagement avec la taille du faisceau dans le régime subpicoseconde, une grande prudence est donc nécessaire afin de comparer tous les résultats. Par conséquent l'élément de focalisation dans chaque plateforme a été choisi afin d'obtenir des tailles de faisceau laser semblables, c'est-à-dire, de l'ordre de 30 à 50 μm à 1/e. La

détermination de la taille du faisceau a été réalisée à partir de la surface effective telle que définie précédemment, mesurée sur chaque installation avec une caméra CCD (WinCam D de DataRay Inc.). Un résumé des différentes configurations expérimentales pour les mesures de LIDT est donné dans le **Tableau IV-7**.

Les erreurs relatives introduites par la variation d'énergie mesurée et les fluctuations du diamètre du faisceau sont prises en compte afin d'établir l'incertitude sur la valeur de la fluence. Les écarts-types de ces deux paramètres sont donnés dans le **Tableau IV-7**. Afin de réduire l'erreur absolue des mesures, des mesures croisées avec les différents calorimètres et pyromètres utilisés ont été effectuées.

Durée	Diamètre à 1/e, μm	Longueur d'onde, nm	Fluctuations de l'énergie (1σ), %	Fluctuations du diamètre (1σ), %	Laboratoire
12 ns	44	1064	2	5	I.F.
24 ps	60	1064	1,6	0,8	V.U.L.R.C
1,2 ps	53	1030	0,5	1	I.F.
305 fs	65	1030	2	0,5	V.U.L.R.C
670 fs	64	1030	2,1	1,6	V.U.L.R.C
45 fs	31	1030	3	Non disponible	V.U.L.R.C

Tableau IV-7 : Résumé des configurations de mesures

Dans cette étude, 50 sites ont été testés pour chaque fluence à l'exception des mesures effectuées à 45 fs, pour lesquelles 30 sites ont été testés. Le nombre de fluences testées n'a pas été fixé pour nos tests, et varie de 5, dans le cas d'un seuil déterministe typique au régime femtoseconde, à 30 dans le cas d'un comportement probabiliste, tel qu'en régime nanoseconde. Pour chacun des différents bancs de test, une détection temps réel a été incorporée. Les différents systèmes de détection de dommage qui ont été utilisés reposent sur une observation par microscopie couplée à un algorithme de traitement d'images ou sur une mesure des variations de la diffusion. Une fois le test effectué tous les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope Nomarski (Carl Zeiss Axiotech) avec un objectif x 100, afin de vérifier l'état de chaque site testé. Ainsi le même critère d'endommagement est utilisé.

3. Seuil d'endommagement

Un résumé des seuils mesurés dans les conditions décrites au paragraphe précédent est donné dans le **Tableau IV-8** et **Figure IV-24**. En régime nanoseconde, une distribution de la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence est observée.

Pour toutes les autres durées utilisées (45 fs à 24 ps), un comportement déterministe est observé: lorsque l'on trace la courbe de probabilité d'endommagement, la transition entre la probabilité de 0 à 1 étant de l'ordre de la barre d'erreur sur la détermination de la fluence. Cela suggère un mécanisme d'endommagement lié aux propriétés intrinsèques de la matière déposée ou une densité de défauts telle qu'un grand nombre de défauts se trouvent dans la zone irradiée. Il existe une différence de seuil entre les échantillons et ce quelque soit la durée de l'impulsion.

Echantillon	45 fs	300 fs	670 fs	1,2 ps	24 ps	12 ns
1	1,27	1,3	1,32	1,44	4,6	12
2	1,45	1,68	1,8	2,3	5,59	15,5
3	1,13	1,75	2,04	2,83	3,9	3,5
4	1,47	1,85	2,19	2,11	4	14,5

Tableau IV-8 : Résultats des tests d'endommagement exprimés en J/cm²

4. Morphologies

Les images par MEB sont représentées pour différentes valeurs de fluence dans la **Figure IV-22**. pour le cas de l'échantillon DIBS irradié à 45, 670 fs et 24 ps (les morphologies à 1,2 ps et 300 fs ont également été mesurées et sont semblables à celles obtenues à 670 fs). Une comparaison entre l'ensemble des échantillons pour trois durées d'impulsions différentes est présentée en **Figure IV-23**.

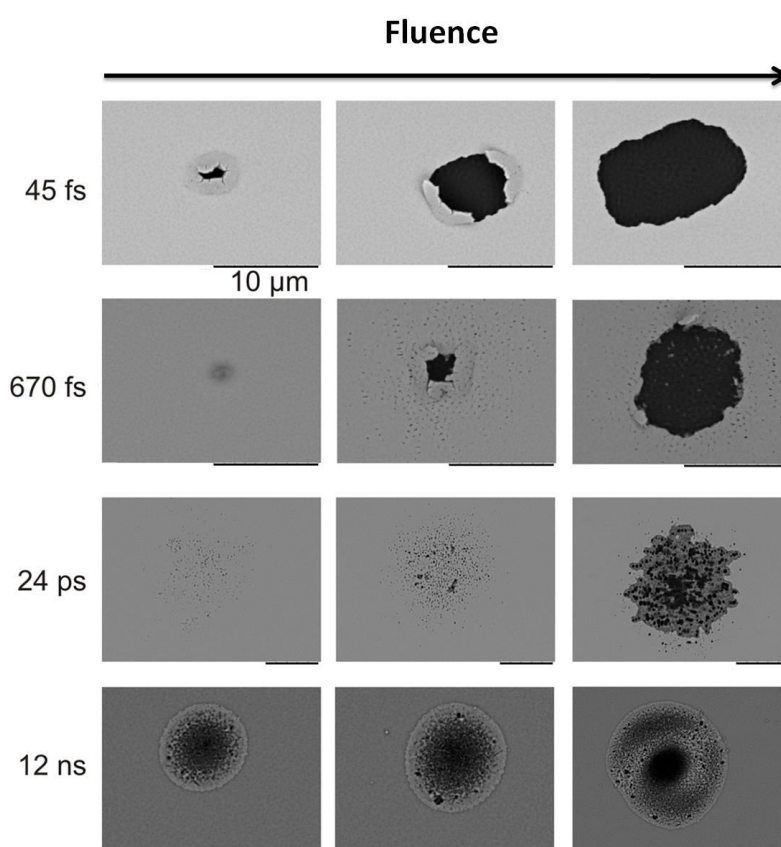


Figure IV-22 : Images MEB de sites endommagés pour différentes fluences dans le cas d'une couche réalisée par DIBS

Considérons l'échantillon DIBS. À 45 et 670 fs, une bosse se forme à faibles fluences, liée à des modifications légères de la surface, et un délaminage se produit à fluences plus élevées. Les morphologies observées sont globalement les mêmes de 45 fs à 1,2 ps, et s'accordent avec celles obtenues précédemment en régime subpicoseconde (cf. Chapitre IV C) Au contraire, à 24 ps, la morphologie des dommages est radicalement différente : des trous submicrométriques sont observés après irradiation laser et aucun délaminage ne se produit. Ceci indique un mécanisme

d'endommagement plus complexe à cette durée d'impulsion. Ces multiples initiations peuvent être de nature très variées : inhomogénéité due à une cristallisation partielle, joints de grains, défauts électroniques. Les défauts impliqués sont certainement différents de ceux mis en jeu dans le cas du régime nanoseconde : il y a plusieurs ordres de grandeur entre la densité de défauts observés dans les images de la **Figure IV-23**, colonne 2, comparativement à ce qui a été signalé sur ces matériaux avec des impulsions nanosecondes [115], ou par rapport à celle qui peut être observée dans la **Figure IV-23**, colonne 3. Pour une impulsion de 12ns, les morphologies révèlent un ou plusieurs trous de l'ordre du micromètre apparaissant sous la zone irradiée (décentrés par rapport au faisceau). L'initiation sur des défauts dans la couche laisse un cratère peu profond. Un plasma se forme dans l'air et brûle alors la couche. Des observations similaires ont été faites par Yuan et al. [203] sur des monocouches d'oxyde d'hafnium irradiées par des impulsions uniques à 800 nm, pour 50 fs et 12 ns.

Comme nous pouvons l'observer sur la **Figure IV-23** des différences entre les échantillons obtenus par des processus de dépôt différents sont observables. Au-dessous de 1 ps, l'ablation du film se produit.

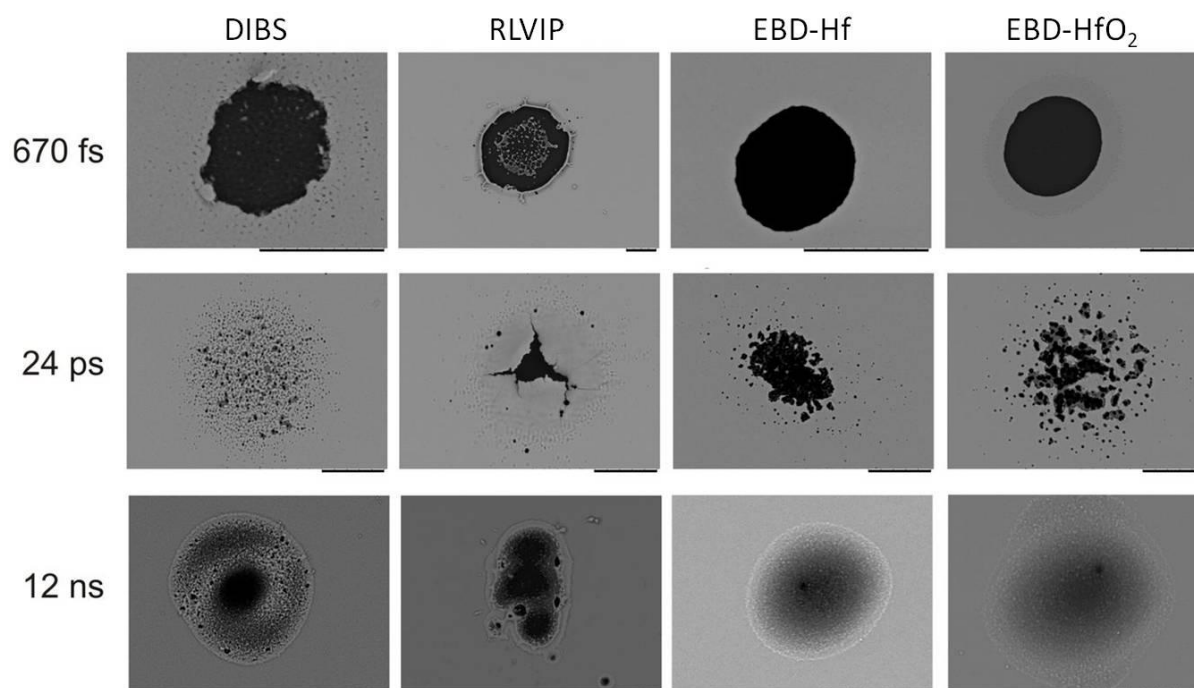


Figure IV-23 : Comparaison des morphologies de dommages obtenues pour chaque technique de dépôt et pour différentes durées d'impulsions.

Cette ablation peut être « nette, » comme le montre la couche EBD-Hf, c'est-à-dire, laissant des arêtes très vives ; nette, mais induisant des modifications du matériau près des bords (EBD-HfO₂) ; laissant des débris et une partie du film, comme dans le cas de la couche DIBS ; ou impliquant des processus de fonte comme sur l'échantillon RLVIP. Les propriétés du matériau jouent, ici, un rôle très important dans le mécanisme d'endommagement ultracourt même si les seuils d'initiation sont similaires. Pour 24 ps, comme il a été noté précédemment, la morphologie est caractéristique d'initiations induites par des défauts. Cependant, une fois de plus, des différences de morphologie

entre les échantillons peuvent être observées. La taille des trous et leur densité sont différentes d'un échantillon à l'autre. A 12ns, les morphologies observées s'avèrent quasi identiques.

5. Interprétation

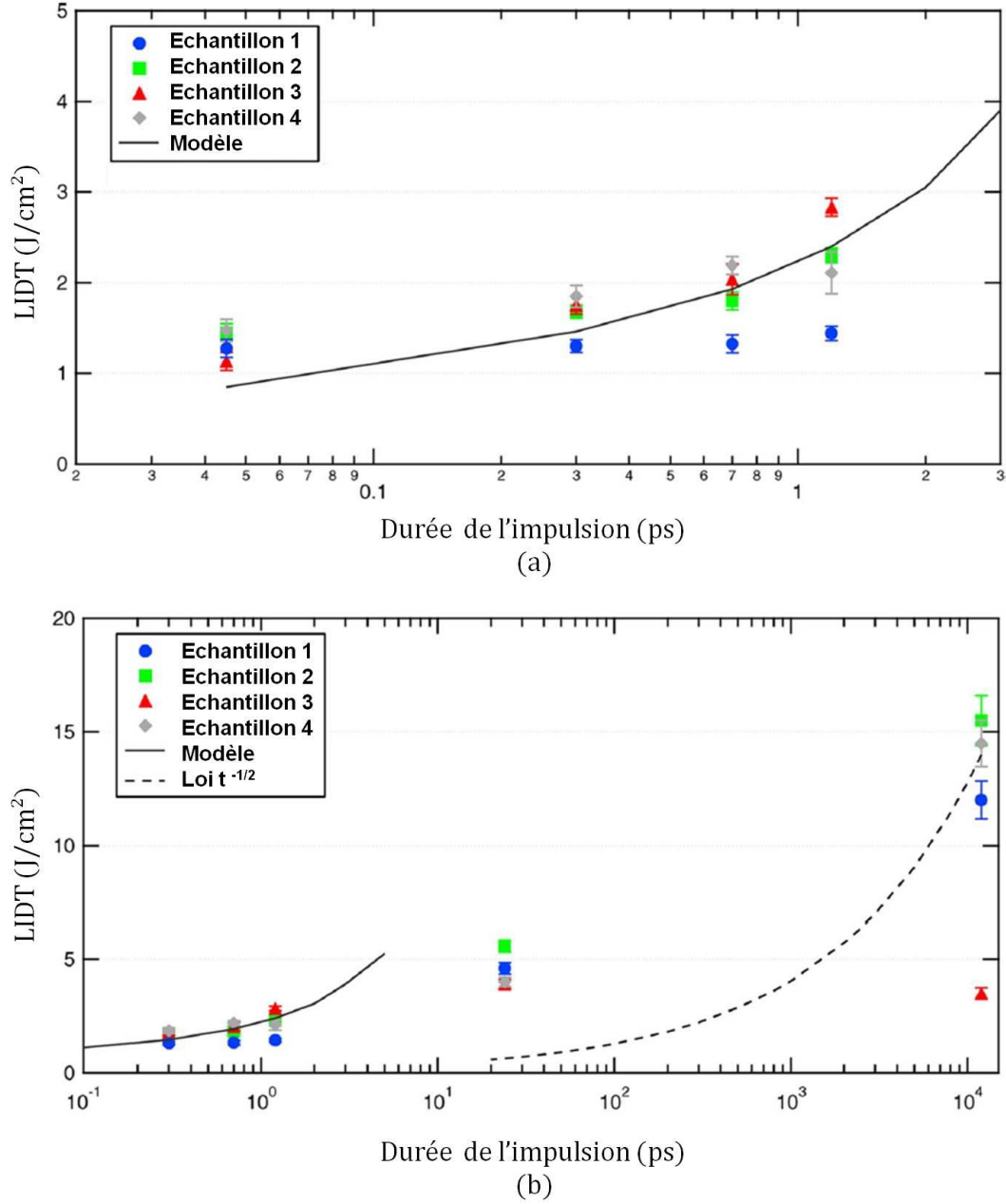


Figure IV-24 : Seuils d'endommagement laser mesurés pour les différents échantillons [(1) DIBS (2) RLVIP (3) EBD-Hf (4) EBD-HfO₂] et représentation du modèle pour les courtes et longues durées d'impulsions. (a) Résultats de 50 fs à 1,2ps.(b) Résultats de 50 fs à 12 ns. Pour le modèle décrit dans le texte, les calculs ont été réalisés avec les paramètres suivants : $E_g=5,5$ eV, $n_0=2$, $N_c=2 \times 10^{21}$ cm⁻³ ; $\tau_D=10^{-15}$ s, $m=m_e$. Pour les impulsions longues, une dépendance en $t^{-1/2}$ est tracée, basée sur les résultats obtenus à 12ns.

Le modèle décrit au Chapitre II est appliqué aux résultats obtenus. Un relatif bon accord est obtenu entre les expériences et le modèle pour la description de la tendance générale du seuil

d'endommagement en fonction de la durée d'impulsion jusqu'à 1,2 ps. L'équation de taux électroniques s'avère donc une approche simple et puissante. Selon les résultats obtenus à 24 ps, ce modèle est limité à quelques picosecondes.

Les différences de seuil entre les échantillons peuvent être attribuées à leurs propriétés légèrement différentes, comme par exemple au niveau de la structure de bande électronique des matériaux, étant donné que ces échantillons ont été préparés dans des conditions différentes de dépôt. Des effets thermiques semblent impliqués dans le cas de l'exemple 2, comme en témoigne la matière fondue autour et à l'intérieur du cratère. Les différences entre les échantillons obtenus par EBD ne sont pas facilement comprises puisque le matériau est le même. Comme le montre le **Tableau IV-6** leurs rugosités, leurs indices de réfraction et leurs épaisseurs sont identiques. Une différence est observable entre les échantillons RLVIP et EBD-HF. Ils possèdent la même largeur de bande interdite mais diffèrent en termes d'épaisseur, d'indice et de rugosité. Malgré cela la différence de seuil observable est très faible.

D'autres propriétés, non mesurées ici, peuvent être à l'origine de ces différences. On sait que les propriétés thermiques des couches minces sont très différentes du matériau massif et sont fortement dépendantes du processus de dépôt [204-206]. Les propriétés mécaniques (adhésion au substrat, densité, stress) constituent d'autres paramètres à même d'influer sur le processus d'endommagement. En outre, les films EBD sont poreux et peuvent absorber l'eau.

Dans le régime d'impulsion longue, une dépendance en $t^{1/2}$ du LIDT, caractéristique de la diffusion de chaleur au cours de l'impulsion laser, est souvent utilisé pour le substrat massif et les couches minces diélectriques afin de modéliser les données expérimentales [14, 66, 207]. En reportant cette loi en Fig. 14, on peut constater qu'elle n'est pas valide pour la comparaison des résultats entre 24 ps et 12 ns, soutenant l'idée que les mécanismes sont différents pour ces deux régimes sur nos échantillons. La densité de puissance crête lorsque le dommage se produit à 24 ps est de l'ordre de 200 GW/cm². Les effets de photoionisation ont un rendement plus faible comparativement à l'ionisation par collision (avalanche)[208] et les défauts photoinduits ne peuvent pas être créés durant l'impulsion laser. Une explication possible des morphologies observées est que les effets de l'avalanche, très efficaces pour 24 ps, se déroulent sur des électrons libres préexistants, distribués dans les films. L'inhomogénéité dans la distribution des électrons libres dans le film pourraient expliquer les initiations localisées multiples observées. Bien entendu, la nature des défauts de l'initiation est inconnue et seules des spéculations peuvent être faites, mais la structure polycristalline des films peut être impliquée (défauts aux limites des grains, par exemple). Il est à noter, cependant, que les densités de défaut sont différentes sur chacun des échantillons testés.

Dans le cas de l'échantillon 2, des effets thermiques sont clairement attestées, comme ce fut le cas en dessous de 1 ps (**Figure IV-23**, colonne 2), ainsi qu'une fissuration et un délaminage du film. Ces films sont connus pour être exposés à un haut niveau de stress, qui peut expliquer la morphologie observée [209]. Cela indique que la diffusion thermique peut jouer un rôle lors du processus d'endommagement picoseconde.

Dans le régime nanoseconde, en plus des résultats présentés, une dépendance du seuil avec la taille du faisceau a également observée sur les mêmes échantillons [115]. Cette observation, avec la distribution de la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence et les morphologies de dommages observés constitue clairement la preuve d'un mécanisme de dommages basé sur l'initiation de défauts sur tous les échantillons. La différence de seuils entre échantillons peut ensuite être attribuée à une nature différente de défauts, qui est liée au processus de dépôt et/ou aux différentes propriétés des films. Dans le cas de l'exemple 3, qui a le seuil d'endommagement le plus bas par rapport aux autres échantillons, des agrégats nanométriques d'hafnium ont été identifiées comme un initiateur potentiel de dommages [210].

Le point intéressant de ces résultats est qu'aucune corrélation ne peut être faite entre seuils nanoseconde et femtoseconde/picoseconde en raison de mécanismes d'endommagement différents : l'échantillon 1, qui avait le seuil le plus bas dans le régime de courte impulsion, est relativement résistant dans le régime d'impulsion longue par rapport à l'exemple 3, où le comportement inverse a été observé.

E. Conclusion

Le comportement sous irradiation laser subpicoseconde d'une grande variété de matériaux a été étudié. Chaque monocouche présente un seuil spécifique qui dépend des propriétés intrinsèques de celle-ci. La prise en compte du champ électrique dans la couche permet d'interpréter les seuils d'endommagement obtenus en fonction de l'épaisseur déposée. Près du seuil d'endommagement, les différences de morphologies entre échantillons sont relativement faibles. Une plus forte variabilité est observée à haute fluence. Un décollement de la couche peut ainsi se produire, correspondant aux prédictions données par notre modèle. Un phénomène de fonte est également possible. Des structures périodiques apparaissent parfois, indépendamment du matériau ou de la technique employée. Ces structures possèdent une période fixe (environ 600 nm) inférieure à la longueur d'onde laser et sont vraisemblablement causées par la présence de diffuseurs dont la nature demeure inconnue. (cf. Annexe E)

A 1030nm, nous retrouvons la dépendance linéaire du seuil avec la largeur de bande interdite, conformément à ce qui a été reporté dans la littérature à 800nm. Celle-ci a par ailleurs été étendue à d'autres matériaux (Nb_2O_5 , ZrO_2).

L'évolution du seuil d'endommagement en fonction de la durée d'impulsion a été étudiée pour des monocouches HfO_2 réalisées par différentes techniques de dépôt. La simulation basée sur le modèle décrit au Chapitre II est en bon accord avec les données expérimentales. Malgré une caractérisation approfondie des échantillons, les différences observées entre échantillons ne peuvent être entièrement expliquées. Par ailleurs aucune corrélation ne peut être effectuée entre régime femtoseconde et nanoseconde. On peut également noter que les morphologies d'endommagement dépendent de la technique considérée.

Parmi les matériaux étudiés au cours de ce chapitre on constate un écart important en termes d'indice de réfraction entre Al_2O_3 et HfO_2 . Dans un souci d'obtenir des composants multicouches résistants, il serait intéressant d'étudier des matériaux intermédiaires. Les mixtures, étudiées au chapitre suivant, offrent cette opportunité.

Chapitre V

Etude de la tenue au flux des mixtures d'oxydes

A. Introduction

De nombreuses études menées par la communauté scientifique sur les couches minces optiques ont pour vocation d'améliorer la résistance de ces composants. L'étude des mécanismes d'endommagement laser, a permis d'identifier l'impact de nombreux paramètres liés au laser, tels que la longueur d'onde, la durée de l'impulsion, ou propres au matériau comme la largeur de bande interdite. De nombreux travaux ont par ailleurs été menés sur la conception des composants multicouches en jouant sur la répartition du champ électrique, un des paramètres clés dans le développement de composants à haute tenue au flux. Il est clair que le choix du ou des matériaux appropriés constitue une piste innovante d'amélioration. Sur ce dernier point, les mixtures représentent aujourd'hui une solution particulièrement intéressante. En effet ces nouveaux matériaux possèdent des propriétés électroniques (ex : la largeur de bande interdite), optiques (ex : indice de réfraction) et thermomécaniques ajustables en fonction des proportions de chaque composé pur le constituant.

La flexibilité obtenue sur ces paramètres, notamment l'indice de réfraction, ouvre de nouvelles perspectives dans le domaine du design. Ces matériaux ont de plus démontré des propriétés très intéressantes par rapport aux oxydes purs :

- L'ajout d'une faible proportion de SiO_2 dans une couche ZrO_2 [211](où de Ta_2O_5 dans SiO_2 [212]) permet par exemple d'éviter la cristallisation entraînant des pertes optiques réduites, de plus faibles contraintes résiduelles ainsi qu'une diminution de la rugosité.
- Le passage progressif d'un matériau à l'autre (composant « rugate ») permet d'éliminer toute interface
- Il a également été reporté des tenues au flux améliorées pour des composants utilisant ce type de matériaux. [213]

Dans la pratique, il existe différentes techniques pour fabriquer des mixtures : la co-évaporation à partir de deux sources thermiques [214-216], l'évaporation à partir de solutions solides [217], le dépôt par vapeur chimique [218], le dépôt sol-gel [219], l'IBS munie de deux sources [211, 220] ou avec une

seule source mais une cible comportant des zones de différents matériaux [221-223], peuvent être utilisées. Une alternative, utilisant une source unique couplée à un gaz réactif variable a également été décrite.[224, 225]

Leur résistance au flux est encore peu connue. Diverses études sont en cours en régime nanoseconde, on peut notamment citer la thèse de C. Gouldieff, débutée en 2010 au sein de l'Institut Fresnel, en collaboration avec le LZH. Les premières études femtoseconde, menées sur $\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$, montrent une dépendance du seuil d'endommagement monotir avec la largeur de bande interdite similaire à celle observée pour des diélectriques purs.[27] Le comportement multirégime s'avère quant à lui différent des matériaux purs. Un plus grand nombre de défauts créant des états dans la bande interdite est envisagé par rapport au matériau pur. Il est important de noter que cette étude se limite à un domaine restreint (de 3,5 à 5,5 eV), pour un unique matériau et une longueur d'onde de 800nm. Les tendances observées ne peuvent donc pas être généralisées à l'ensemble des mixtures, compte tenu également du faible nombre d'études menées en régime femtoseconde.

Afin de répondre aux différentes interrogations que suscitent de tels matériaux, les seuils d'endommagement de différentes mixtures ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$), préparées dans des proportions différentes, ont été mesurés et comparés. Les morphologies d'endommagement ainsi que la dépendance du seuil avec l'indice de réfraction et la largeur de bande interdite ont également fait l'objet d'investigations.

Cette étude a été menée dans le cadre de partenariats noués au cours de la thèse avec le Centre de recherche laser de Vilnius (VULRC, Lituanie) et le Centre laser de Hannovre (Laser Zentrum Hannover LZH, Allemagne).

B. Préparation des échantillons

Différentes mixtures de $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont été déposées au LZH sur des substrats Suprasil 2 identiques en utilisant une technique IBS modifiée. Une machine de dépôt IBS de Cutting Edge Coatings GmbH est utilisée. Une source d'ions par radio fréquence est employée pour bombarder une cible métallique, constituée de deux matériaux différents (haut indice de réfraction [Hf, Ta ou Al] et bas indice de réfraction [Si], respectivement). La cible est montée sur une platine de translation linéaire afin de déplacer la zone d'interaction ion-métal le long des différents matériaux à déposer. Différentes proportions de mixtures sont obtenues en dirigeant le faisceau d'ions à haute énergie sur l'intersection entre les deux matériaux. Les films déposés sont de même épaisseur, c'est-à-dire $\lambda/2$, où n est l'indice de réfraction pour $\lambda = 1030$ nm. La fraction de chaque matériau de la mixture est ajustée en recouvrant la partie appropriée des zones cibles avec le faisceau d'ions durant le processus de dépôt. En tout, 10 échantillons ont été fabriqués pour chaque couple de matériaux. Cette étude ayant débutée en fin de thèse, les caractérisations sur ces échantillons ne sont pas toutes faites et les proportions volumiques réelles calculées sur ces mixtures restent à déterminer.

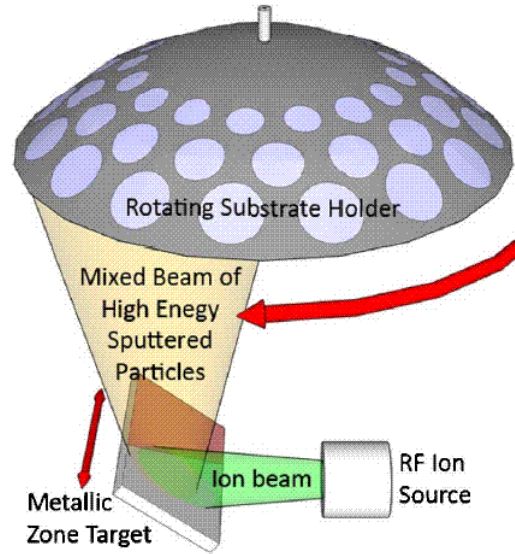


Figure V-1 : Principe du processus de dépôt d'une mixture par IBS.[181]

Des mixtures de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ dans des proportions différentes ont quant à elles été réalisées à l'Institut de Physique de Vilnius à l'aide d'une machine de dépôt similaire à celle du LZH. Les mixtures ont été déposées sur des substrats de silice (UV grade KU1) identiques avec une épaisseur de $6\lambda/4$ à 1064 nm. Différentes compositions ont été préparées avec une fraction de silice variant de 0 % à 100 % pour un incrément de 25 %. Plus de détails concernant les conditions de dépôt sont disponibles en référence [181].

C. Caractérisation non-destructive

Les différents échantillons étudiés n'ont pas été caractérisés de la même façon. Ce paragraphe a pour objectif de décrire les procédures employées puis de comparer les résultats obtenus. Une analyse approfondie des échantillons $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ a été réalisée. L'étude menée sur les mixtures $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ est quant à elle plus restreinte à l'heure à laquelle nous écrivons ces lignes.

1. Echantillons $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et de $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$

1.1. Mesures spectrophotométriques

Des mesures de réflexion et de transmission ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre LAMBDA 950 (Perkin Elmer) sur une gamme de 200 à 1200 nm. Le modèle de dispersion de Sellmeier a été employé pour déterminer les valeurs de l'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur de la couche déposée. L'analyse spectroscopique des indices de réfraction combinée aux théories des milieux effectifs de Maxwell Garnet (MG), Bruggeman (BG) et Lorentz-Lorentz (LL) ont permis de déterminer la fraction volumique f_H du matériau haut indice de chaque composant. Seules les données

issues du modèle LL seront présentées ici, car jugées les plus pertinentes ($f_H = \text{cste}$ avec la longueur d'onde).

La largeur de bande interdite a été déterminée à partir des modèles de Tauc (E_{gT}), de Cody (E_{gC}), ainsi que par la méthode du point d'inflexion dérivée de l'équation de Urbach (E_{gU}), modèles décrits au chapitre précédent.

1.2. Analyse structurelle

La rugosité des échantillons a été calculée à partir de mesures de diffusion résolue en angle (ARS) développée au sein de l'Institut Fresnel [186], de diffusion totale intégrée (TIS) réalisée quant à elle au VULRC, et par microscopie à force atomique AFM. Comme l'indique la **Figure V-2**, les rugosités de tous les échantillons y compris de la couche Nb_2O_5 pur sont identiques à celle du substrat, ce qui est un résultat attendu pour la technologie IBS. Par contre la couche ZrO_2 pur présente une rugosité anormalement élevée, due sans doute à une microcristallisation du matériau.

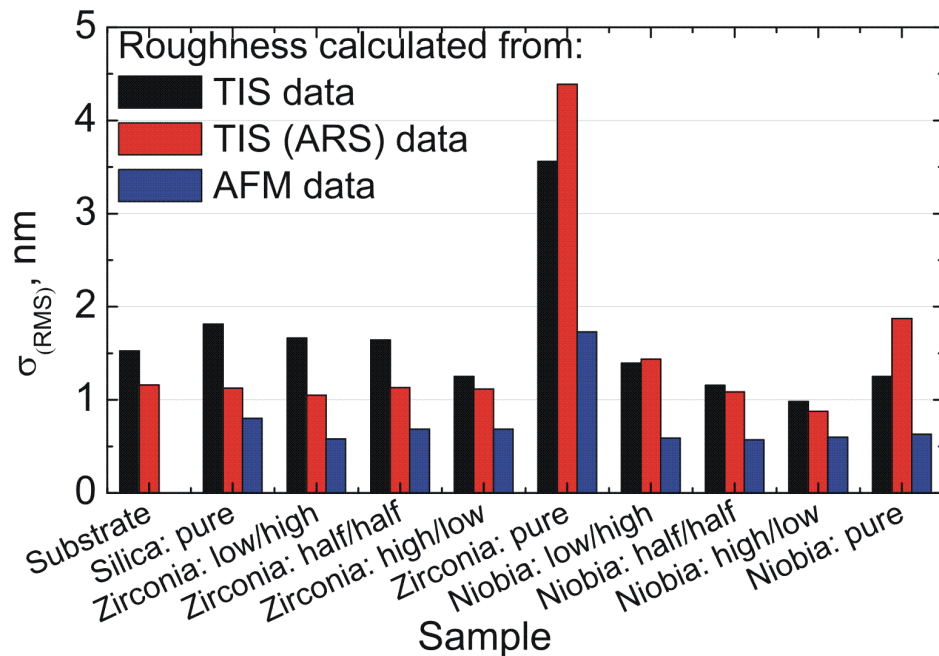


Figure V-2 : Comparaison des rugosités de surface obtenues par différentes méthodes.

Des analyses par diffraction X ont été également menées à l'aide d'un diffractomètre Philips Xpert-MPD muni d'un détecteur X'Celerator. Les différentes mixtures Nb_2O_5 présentent un comportement similaire, montrant que ces échantillons sont amorphes. Les autres mixtures sont également amorphes. Concernant la couche ZrO_2 (cf. **Figure V-3**), des pics étroits sont observables, indiquant une structure polycristalline. Certains de ces pics sont attribués à une structure cristalline monoclinique et tétragonale de ZrO_2 , tandis que d'autres correspondent à Zr_2O et ZrO . Certains pics ne peuvent pas être identifiés. L'introduction d'une faible quantité de SiO_2 provoque une transition de la phase cristalline à une phase amorphe, observée également par Pord et al. [211]

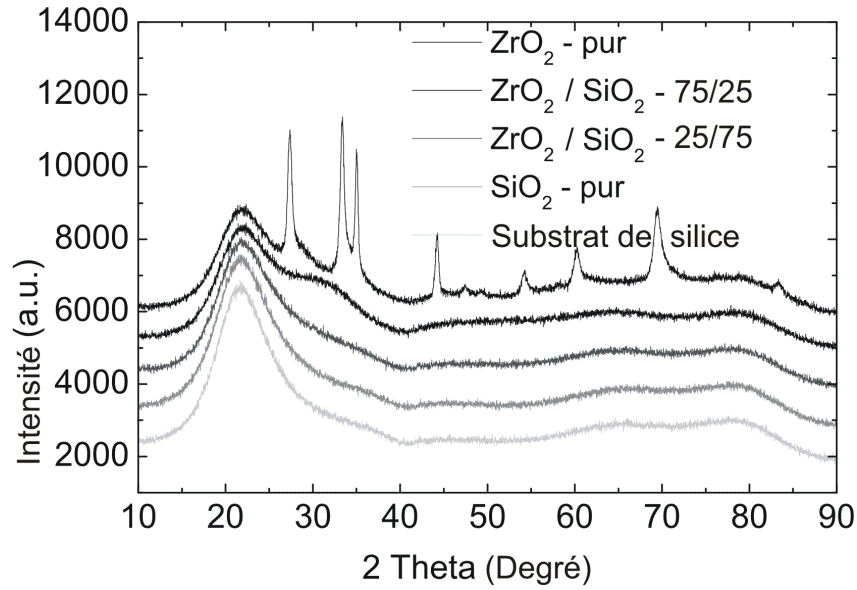


Figure V-3 : Figures de diffraction X des mixtures $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$, les courbes correspondant aux deux matériaux purs sont également reportées.

Plus de détails concernant la caractérisation de ces composants sont disponibles dans l'article [181]. Un résumé de différentes propriétés mesurées est présenté dans le tableau suivant :

Echantillon	e(nm)	n (1030nm)	E_{gC} (eV)	E_{gT} (eV)	E_{gU} (eV)	$f_{H(BG)}$
Matériaux purs						
Substrat	1 mm	1,46	-	-	9	
SiO_2	1090	1,48	-	-	8,3	0
Nb_2O_5	717	2,23	3,43	3,46	3,92	1
ZrO_2	759	2,09	4,67	4,74	5,29	1
Mixtures $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$						
25/75	939	1,72	3,87	3,94	4,8	0,336
50/50	838	1,92	3,70	3,74	4,37	0,604
75/25	773	2,07	3,57	3,61	4,18	0,794
Mixtures $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$						
25/75	970	1,66	5,3	5,38	-	0,292
50/50	885	1,81	5,13	5,18	5,99	0,523
75/50	811	1,96	4,88	4,94	5,61	0,752

Tableau V-1 : Résumé des propriétés des mixtures $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

2. Echantillons $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

L'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur déposée ont été obtenues à partir de mesures de réflexion et de transmission à l'aide d'un spectrophotomètre LAMBDA 900 (Perkin Elmer). La largeur de bande interdite a été déterminée en utilisant la relation de dispersion de Sellmeier couplé à la méthode de Tauc. Les données utilisées pour ce calcul proviennent quant à elle de mesures réalisées sur une spectromètre VUV développé par le LZH.

3. Bilan

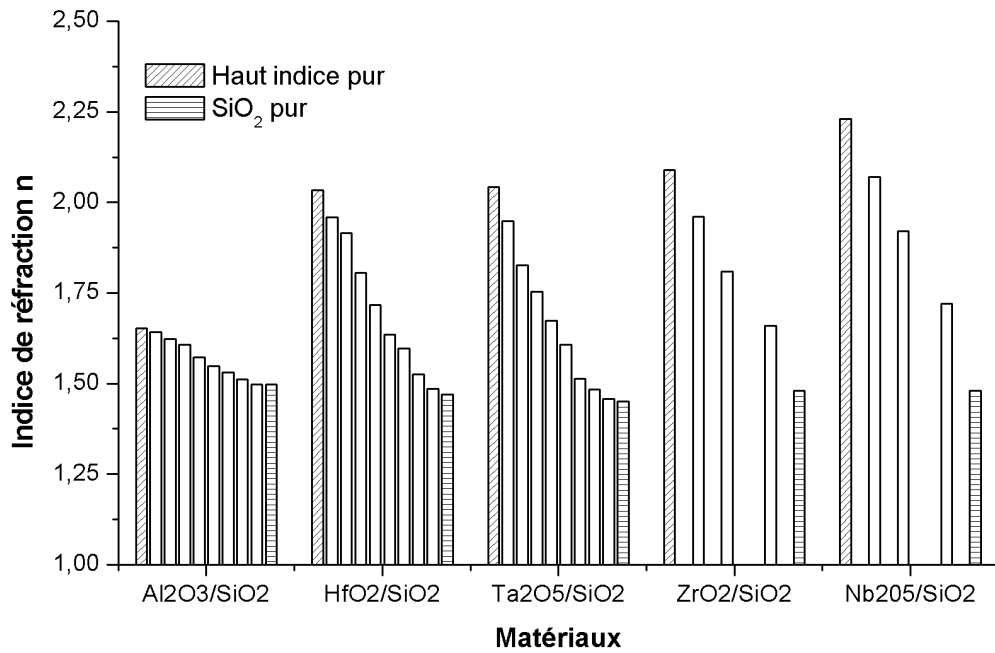


Figure V-4 : Indice de réfraction en fonction du matériau déposé.

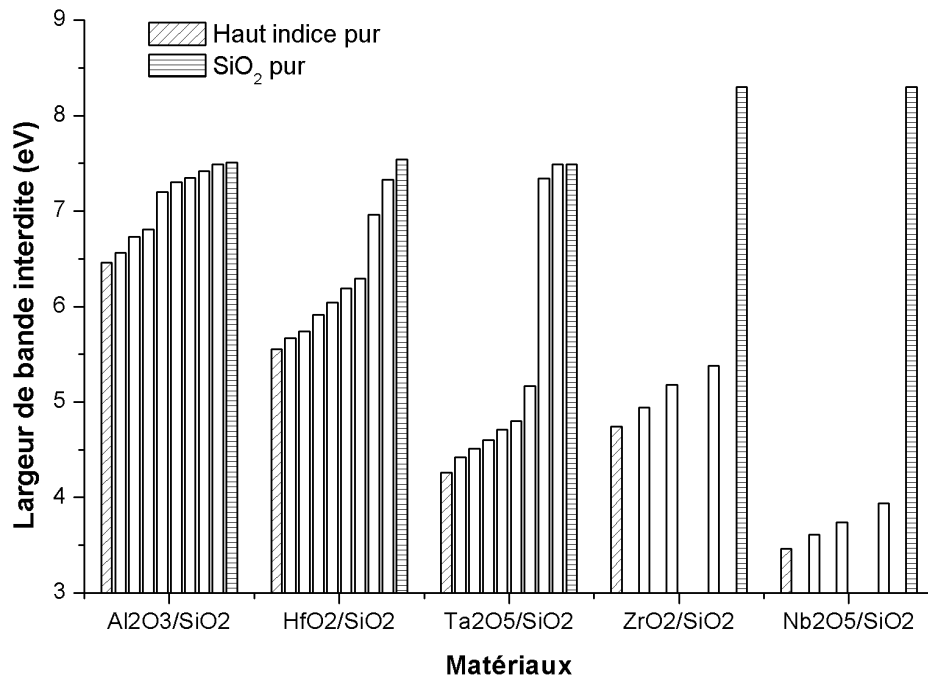


Figure V-5 : Largeur de bande interdite (obtenue par la méthode de Tauc) en fonction du matériau considéré.

Les indices de réfraction ainsi que les largeurs de bandes interdites (déterminées par le modèle de Tauc) pour l'ensemble des échantillons sont reportés en **Figure V-4** et **Figure V-5**. Concernant l'indice de réfraction, on constate une transition progressive du matériau haut indice pur au matériau

bas indice pur. La largeur de bande interdite présente un comportement différent, la transition haut indice/bas indice purs est marquée par des sauts importants.

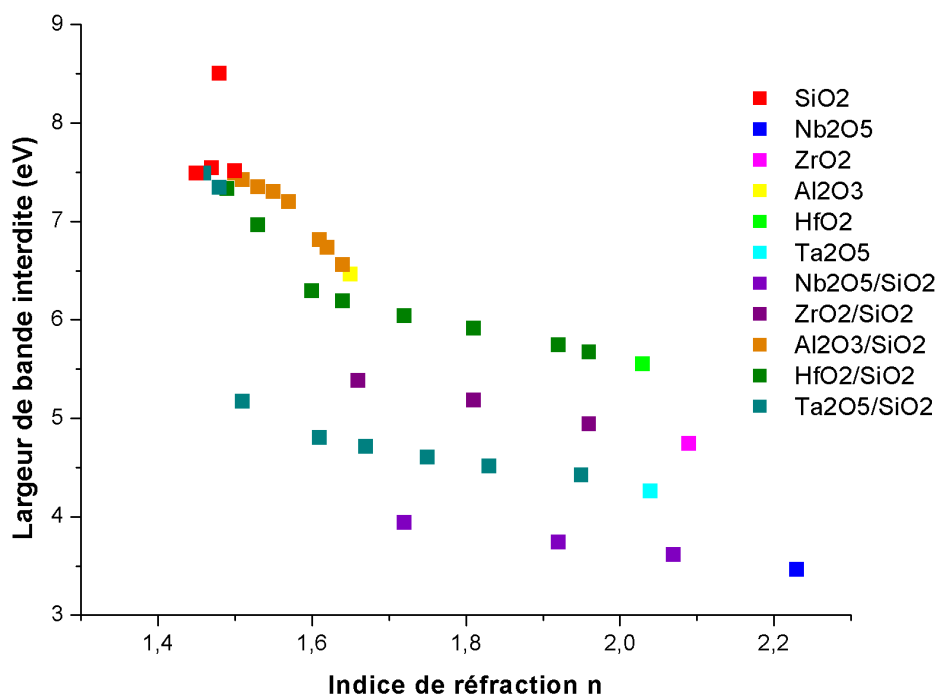


Figure V-6 : Largeur de la bande interdite (déterminée par la méthode de Tauc) en fonction de l'indice de réfraction.

D. Résistances au flux laser

1. Seuil d'endommagement

La résistance optique de ces différents matériaux a été mesurée en mode 1 on 1 sur le dispositif décrit au Chapitre III. Des impulsions d'environ 500 fs ont été utilisées, avec un diamètre de faisceau de 53 μm à $1/e$. Les résultats obtenus sont présentés en **Figure V-7**.

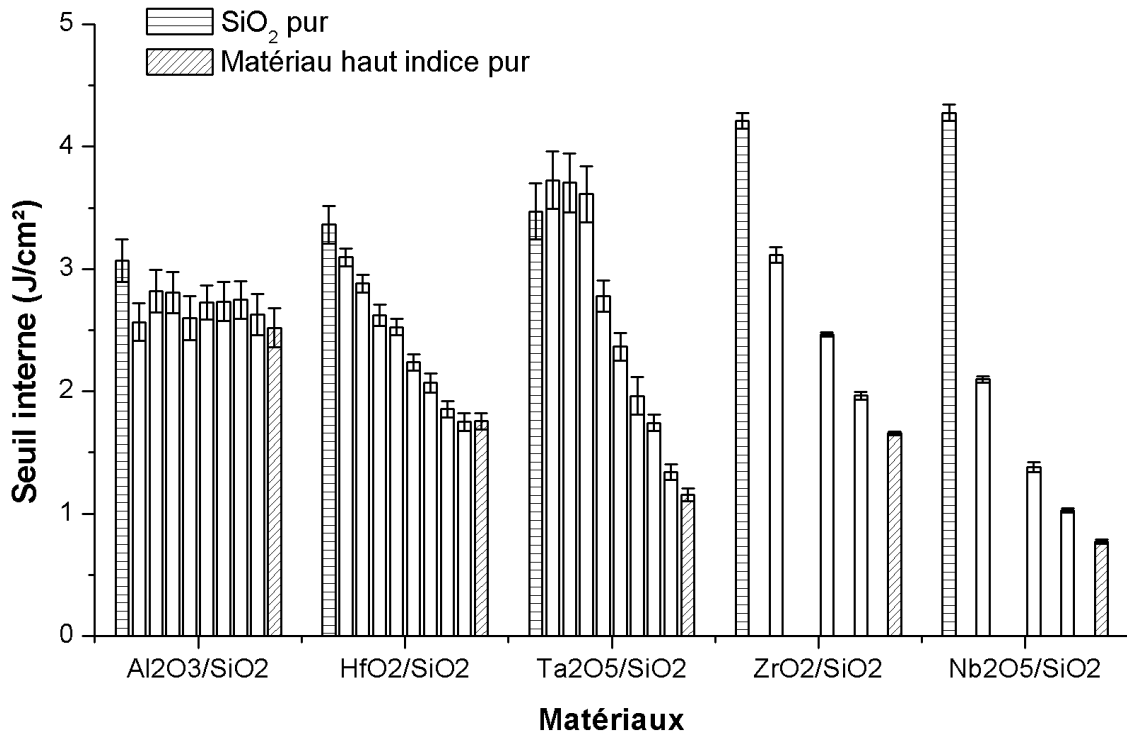


Figure V-7 : Seuil d'endommagement interne de différentes mixtures.

Chaque mixture testée présente un comportement déterministe. Le seuil d'endommagement diminue lorsque l'indice (la largeur de bande interdite) augmente (diminue). Le mélange du matériau haut indice et du matériau bas indice permet d'obtenir des seuils d'endommagement situés entre les deux valeurs extrêmes de seuil correspondant à chaque matériau pur.

2. Morphologies

Les morphologies d'endommagement des mixtures Nb₂O₅/SiO₂ et ZrO₂/SiO₂ ont été observées par microscopie Nomarski et reportées en **Figure V-8**. Les images obtenues mettent en évidence une différence entre matériaux purs et mixtures. Les morphologies d'endommagement observées sur l'ensemble des mixtures sont caractéristiques d'une fonte du matériau, accompagnée plus ou moins de projections. Une transition claire s'effectue entre mixtures et matériaux purs. Les points brûlés observés sur la couche de SiO₂ pure disparaissent lors de l'introduction du matériau haut indice.

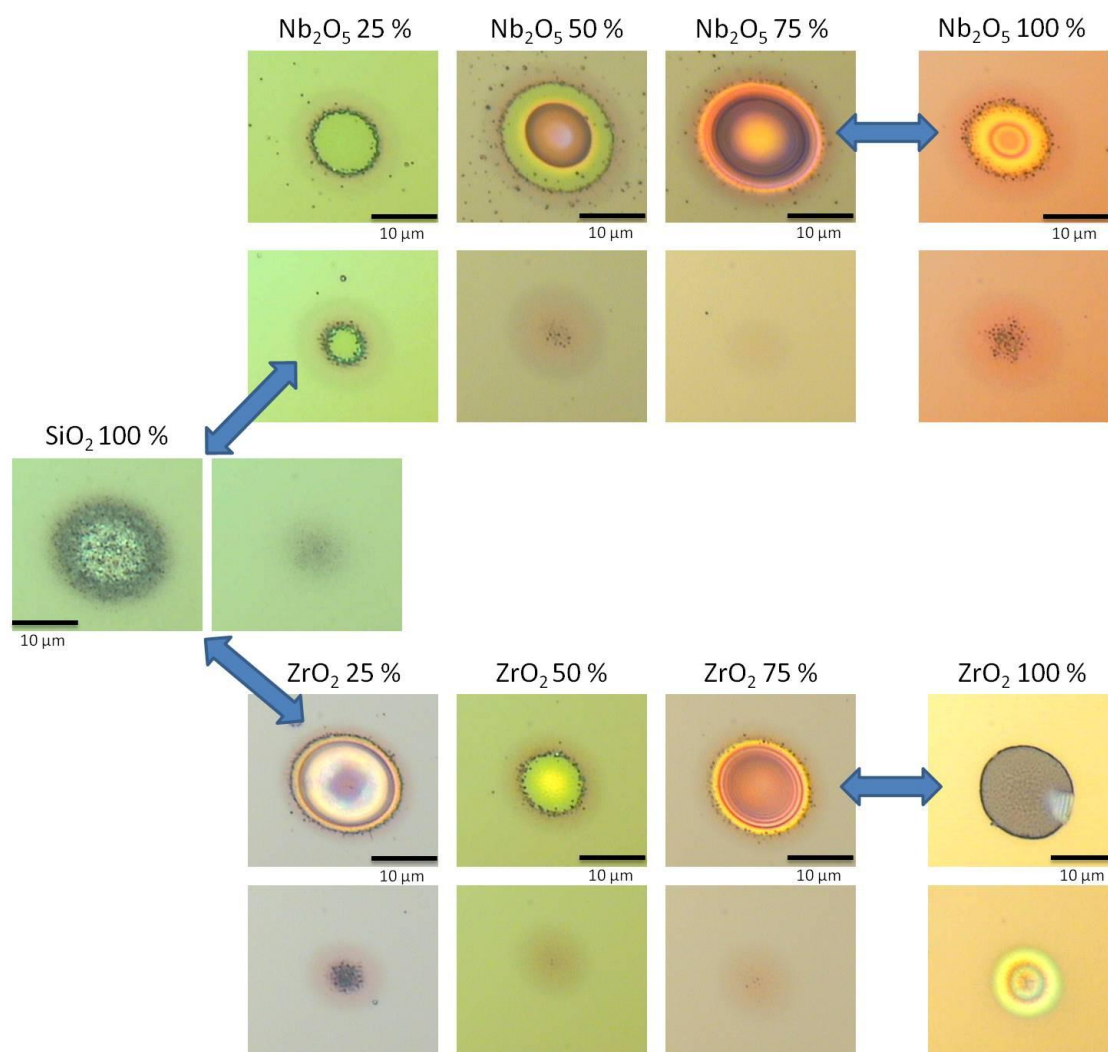


Figure V-8 : Images Nomarski des échantillons du lot n°1 pour deux fluences différentes (l'une proche légèrement supérieure au seuil d'endommagement, l'autre largement supérieure au seuil)

Contrairement aux mixtures, un délaminage de la couche se produit pour ZrO_2 pur, correspondant à un enlèvement de la couche sans endommagement du matériau autour. Des structures périodiques, mises en évidence au Chapitre IV, sont également observables. (cf. Annexe E)

Les morphologies d'endommagement des mixtures $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ont été observées par microscope Nomarski et par MEB. Afin de faciliter la lecture de cette étude, seules les images MEB seront présentées, car jugées plus pertinentes. Les morphologies à haute fluence ainsi que les morphologies près du seuil d'endommagement sont présentées pour chaque catégorie de mixtures.

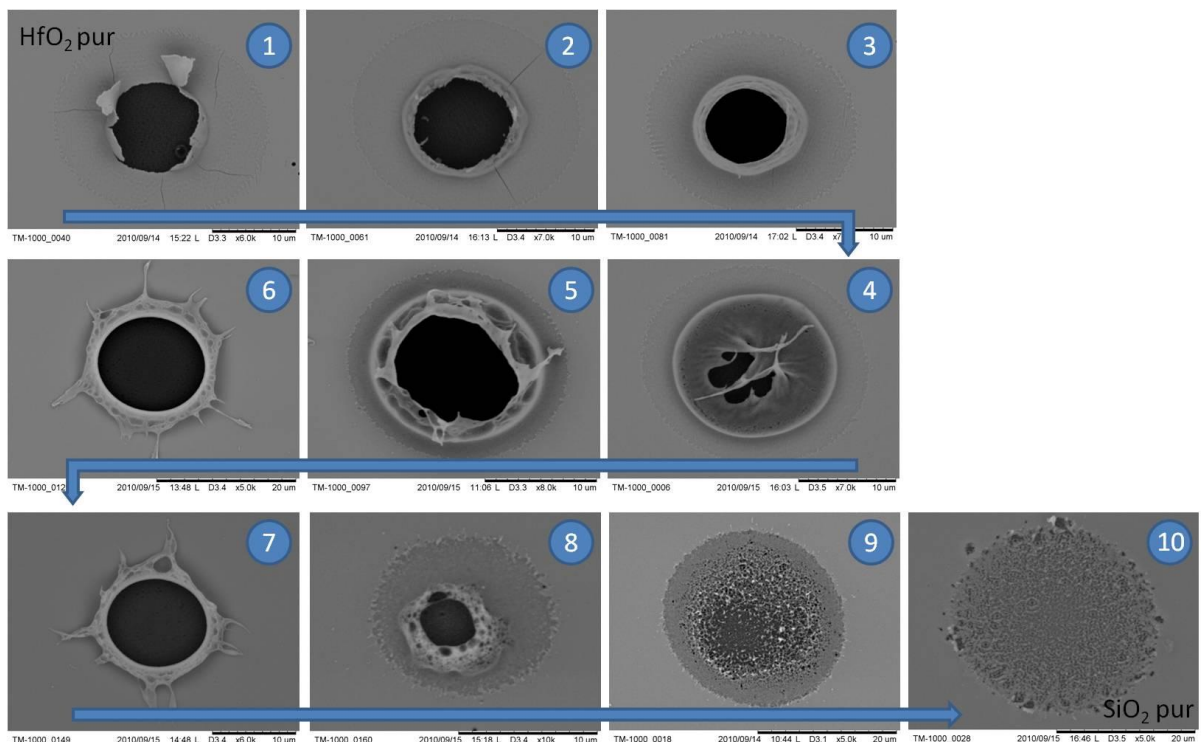


Figure V-9 : Images MEB de dommages sur mixtures $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ pour de fortes fluences. La fraction volumique de SiO_2 augmentant pour les images de 1 à 10 (1= HfO_2 pur et 10= SiO_2 pur)

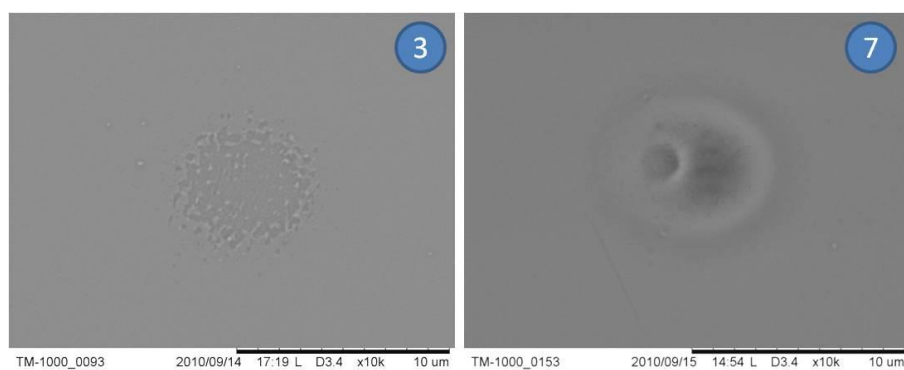


Figure V-10 : Images MEB de dommages sur mixtures $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ pour une fluence proche du seuil d'endommagement. Les échantillons non représentés ici se comportent comme l'échantillon 3.

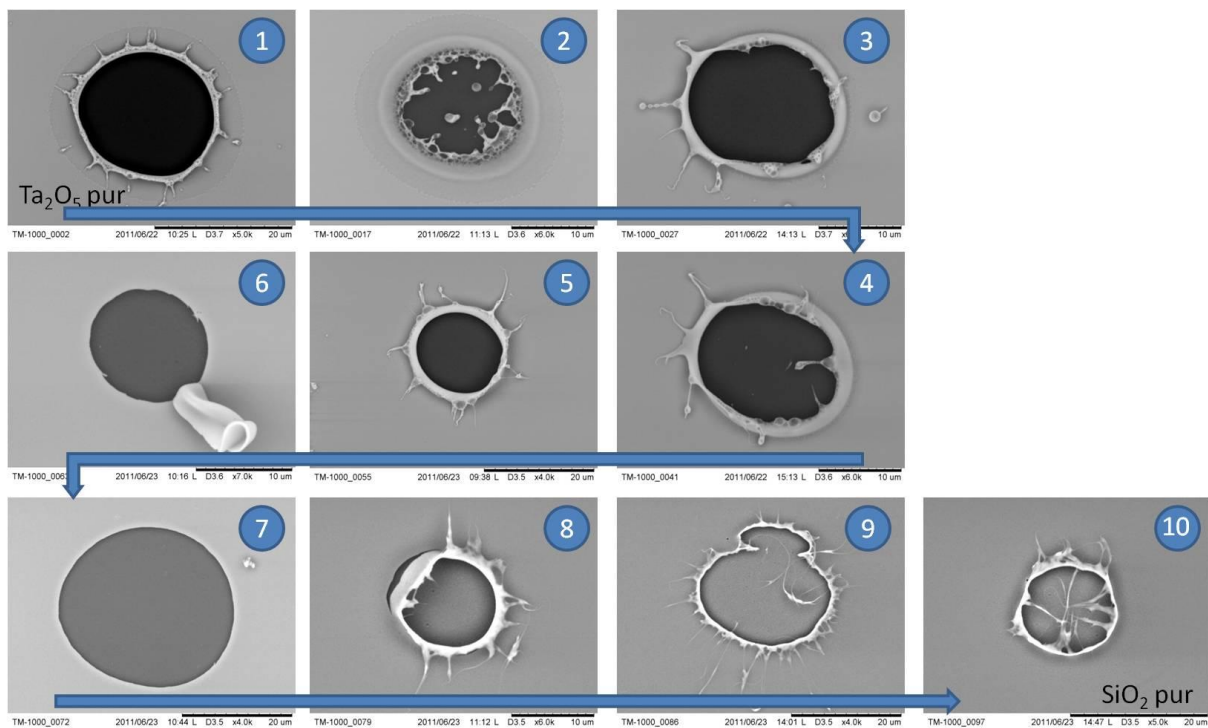


Figure V-11 : Images MEB de dommages sur mixtures $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ à fortes fluences.

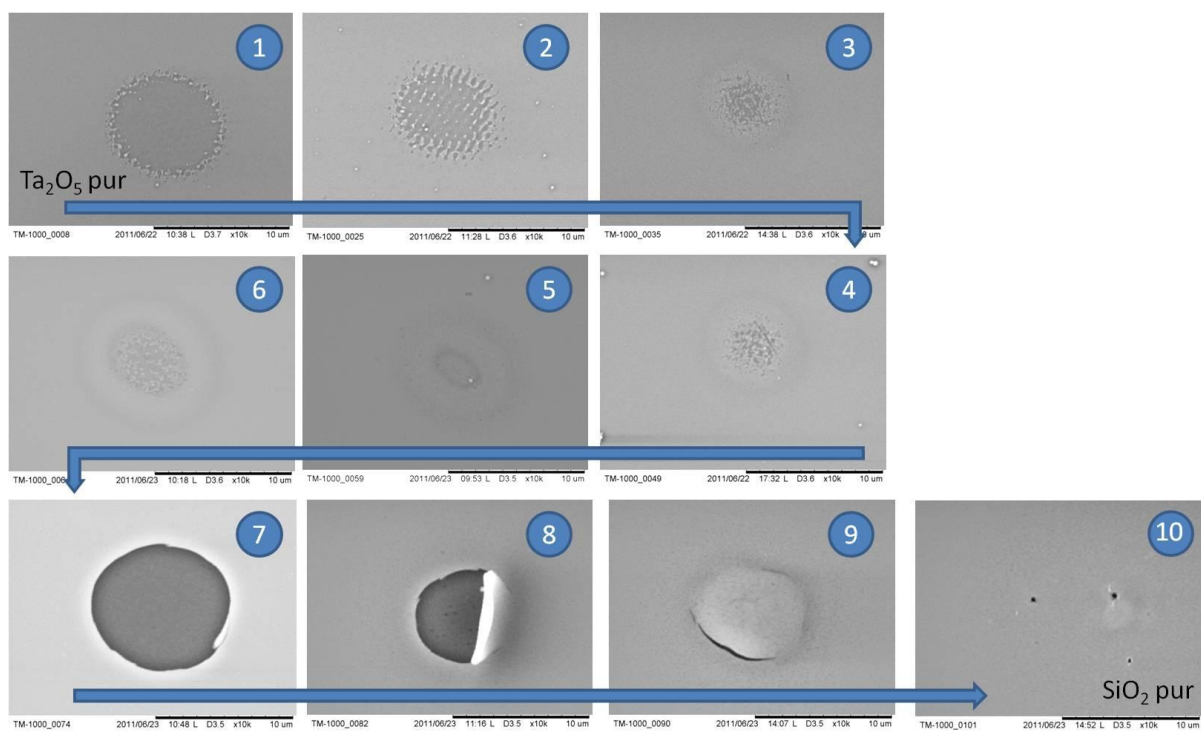


Figure V-12 : Images MEB de dommages obtenus pour des fluences proches du seuil d'endommagement, échantillons de mixtures $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$.

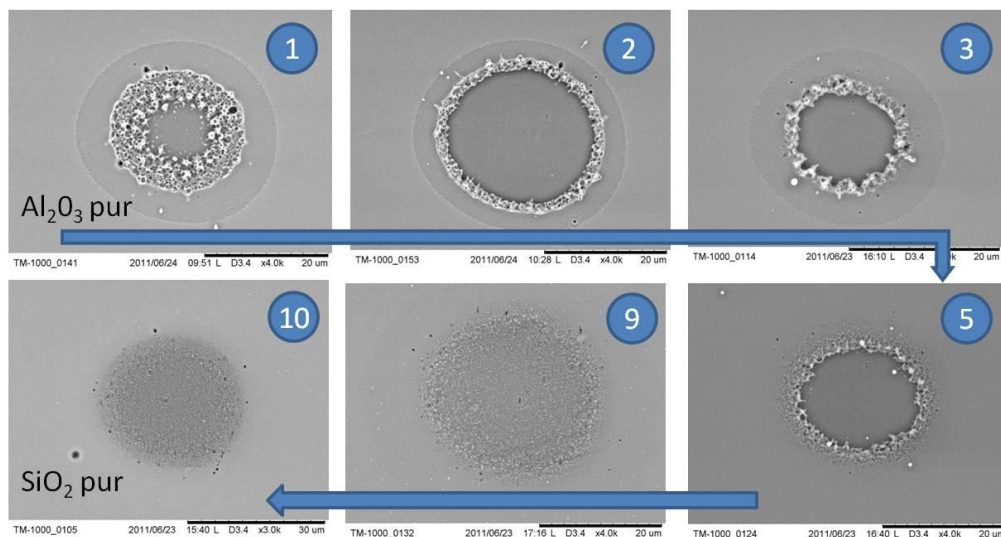


Figure V-13 : Images MEB de dommages sur mixtures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ à fortes fluences.

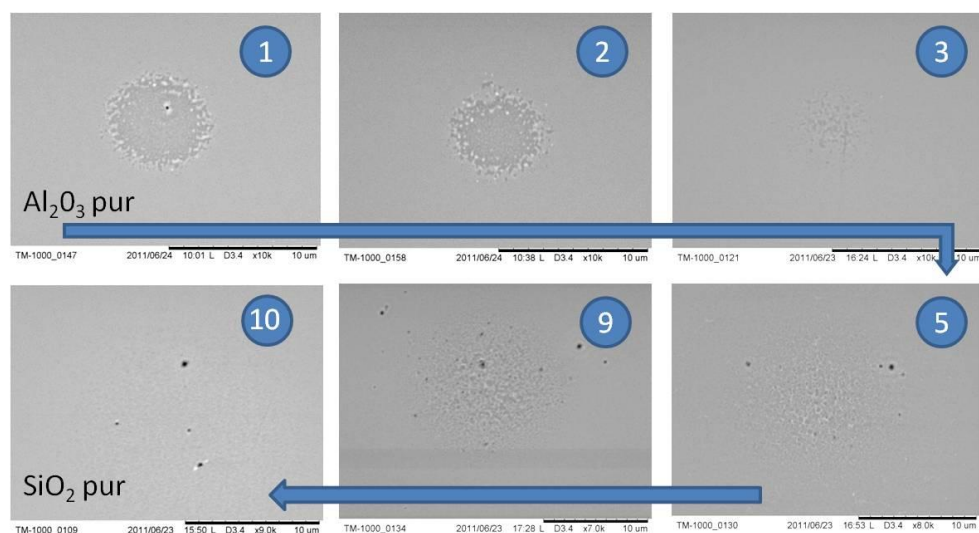


Figure V-14 : Images MEB de dommages sur mixtures $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ endommagées pour des fluences proches du seuil d'endommagement. Une sélection de morphologies est représentée.

Des morphologies similaires à celles observées au Chapitre IV (brûlures, décollement de la couche, fonte, projections de matière) sont obtenues. Les matériaux haut indice et bas indice purs possèdent des morphologies différentes. Le passage entre ces deux types de morphologies s'effectue de manière progressive et dépend du couple de matériaux employés. Une transition progressive d'un mécanisme de délaminage partiel (échantillon 1) vers un mécanisme de fonte (échantillon 8) est par exemple observée pour $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (cf. **Figure V-9**). Près du seuil d'endommagement les morphologies peuvent être quasi similaires (cf. **Figure V-10**) ou différentes (cf. **Figure V-12** et **Figure V-14**).

E. Discussion

1. Seuil en fonction de la largeur de bande interdite

Une dépendance linéaire du seuil d'endommagement avec la largeur de bande interdite a été confirmée pour les oxydes purs (cf. Chapitre IV). Nous avons tracé **Figure V-15** sur le même graphe le seuil d'endommagement de l'ensemble des mixtures étudiées en fonction de la largeur de bande interdite déterminée par la méthode de Tauc (cf. Chapitre IV). La droite obtenue par l'ajustement linéaire des seuils de tenue au flux des oxydes purs au Chapitre IV a également été reportée.

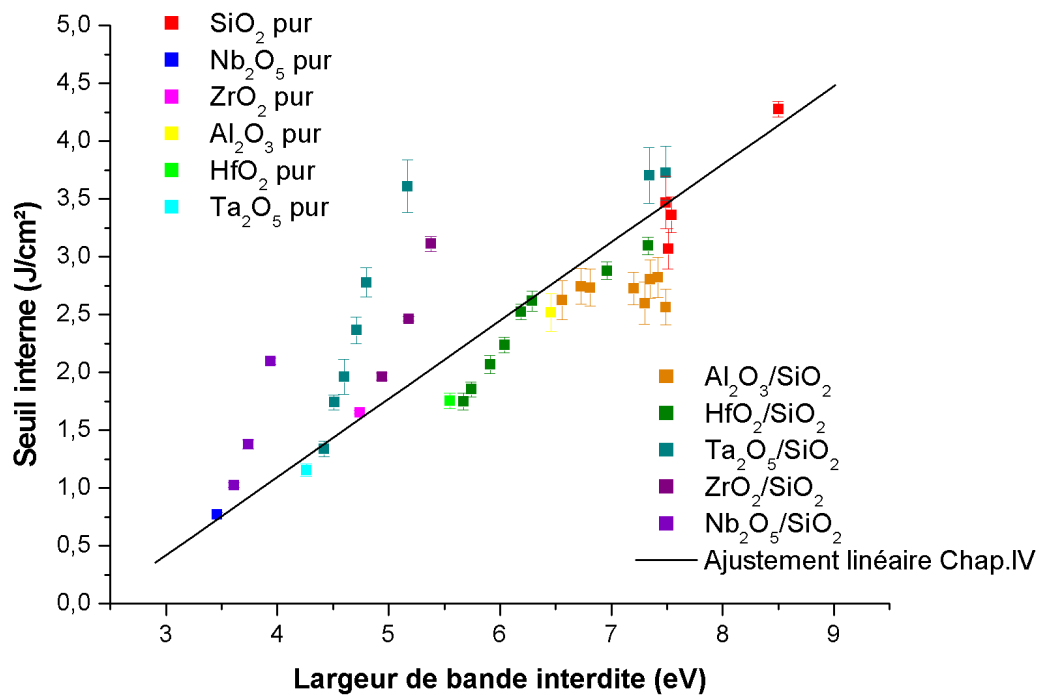


Figure V-15 : Seuil interne en fonction de la largeur de bande interdite (déterminé par la méthode de Tauc).

Le comportement des mixtures s'avère plus complexe que celui des oxydes purs. Pour un couple de matériaux donné, le seuil d'endommagement de la mixture ne suit pas une loi linéaire avec la largeur de bande interdite sur toute la plage explorée. Un comportement linéaire pour chaque couple de mixtures peut être identifié, comme rapporté en référence [27] pour le couple TiO₂/SiO₂, si l'on ne considère, comme dans cette référence qu'un domaine restreint de valeurs de largeur de bande interdite (3 à 6,5 eV). On remarquera que l'on observe en plus des discontinuités de la pente de la courbe seuil = f(E_g) pour les couples HfO₂/SiO₂ et Ta₂O₅/SiO₂. Cette complexité accrue de comportement n'est pas étonnante si l'on se réfère à la variabilité de la structure de bandes d'alliages ternaires en fonction de la composition de l'alliage, bien connue pour les matériaux monocristallins.

Même si il n'existe pas de relation commune à l'ensemble des échantillons testés, les valeurs obtenues se répartissent autour de l'ajustement linéaire obtenu pour les oxydes purs.

Il est important de rappeler que la détermination de la largeur de bande interdite à partir des mesures spectrophotométriques nécessite l'emploi d'un modèle approprié. Il est naturel de questionner la validité du modèle utilisé. Nous avons détaillé au chapitre IV différents modèles possibles.

Afin d'évaluer l'impact de la méthode de détermination de la bande interdite sur la dépendance du seuil avec la largeur de bande interdite, nous avons porté sur la **Figure V-16** les résultats obtenus pour les mixtures $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ pour chaque modèle employé.

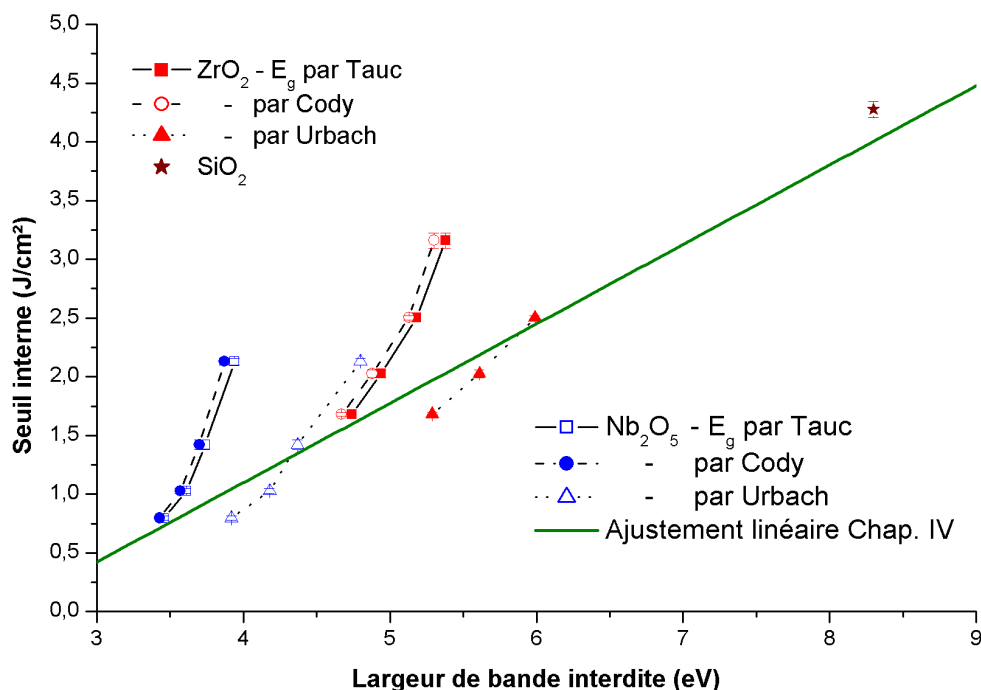


Figure V-16 : Evolution du seuil d'endommagement en fonction de la largeur de bande interdite pour les mixtures $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ et $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$.

Comme le montre cette figure, la méthode de mesure de la largeur de bande interdite semble influencer sur la pente obtenue. Une différence importante est effectivement observée entre d'une part les méthodes de Tauc et de Cody qui donnent des résultats similaires et d'autre part la méthode du point d'inflexion du coefficient d'absorption. A la vue de ces résultats il serait intéressant de caractériser l'ensemble des couches à l'aide d'un même modèle, et notamment celui de Tauc-Lorentz.

2. Seuil en fonction de l'indice de réfraction

La connaissance du seuil d'endommagement en fonction de l'indice de réfraction est une donnée essentielle pour le développement de composants à haute tenue au flux. Le seuil d'endommagement en fonction de l'indice de réfraction est reporté sur la figure **Figure V-17**. Un comportement général semble émerger, comme le montre l'ajustement linéaire réalisé.

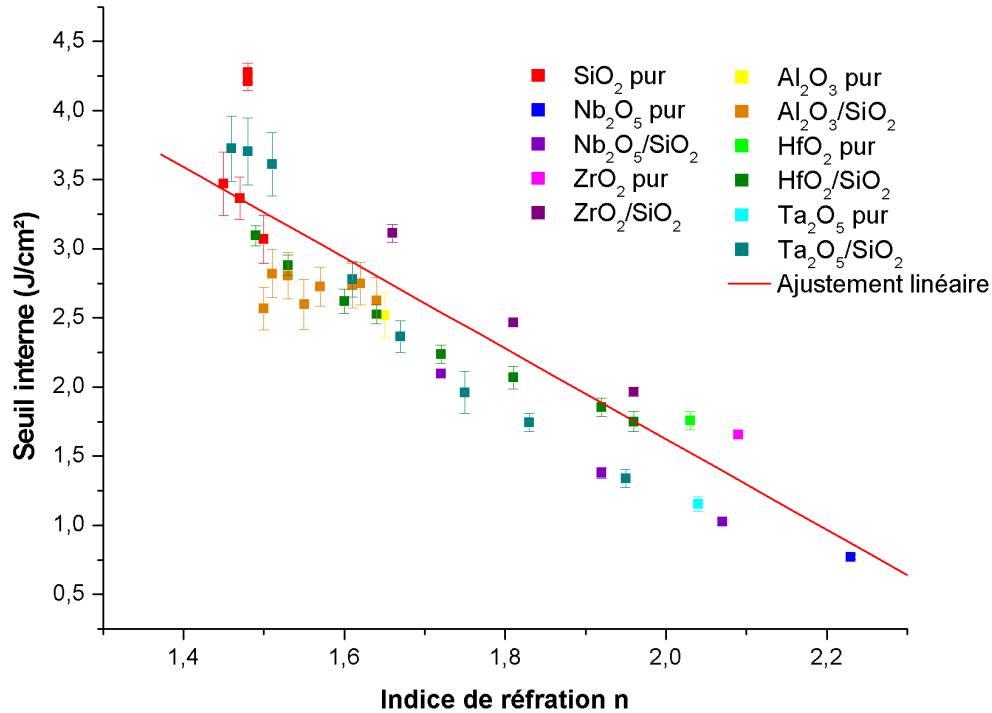


Figure V-17 : Seuil interne en fonction de l'indice de réfraction pour les mixtures.

F. Conclusion

L'endommagement laser des mixtures a été peu étudié. Une étude exhaustive a donc été menée sur ce point. Un grand nombre de mixtures ont été réalisées par IBS en partenariat avec différents laboratoires. Ces couches ont été caractérisées afin d'en connaître l'indice de réfraction, la largeur de bande interdite ou encore la microstructure.

Les seuils d'endommagement pour une large gamme d'indice de réfraction (1,4 et 2,2) et de largeur de bande interdite (3,5 – 8,5 eV) ont été obtenus.

Une corrélation entre seuils et indice de réfraction a été pour la première fois reportée. Celle-ci peut s'avérer d'une grande utilité pour l'élaboration de composants à haute tenue au flux.

Un comportement plus complexe des mixtures du point de vue de la relation $LIDT = fct(E_g)$ a été mis en évidence, lié sans doute à la variabilité de la structure électronique en fonction de la composition.

Des travaux sont menés actuellement pour comprendre le comportement complexe des mixtures. La détermination de la largeur de bande interdite à l'aide d'une unique méthode, celui notamment de Tauc Lorentz, pourrait apporter des éléments de réponse. Une meilleure connaissance des paramètres liés aux matériaux (masse effective, temps de relaxation ...) s'avère également nécessaire.

Conclusion générale

Le principal objectif de ces travaux a été d'étudier la tenue au flux de matériaux optiques en couches minces sous irradiation laser femtoseconde.

Les impulsions femtoseconde s'avèrent très différentes des impulsions longues, tant d'un point de vue propagatif que du point de vue de l'interaction laser-matière. Si de nombreuses études ont été consacrées aux impulsions nanosecondes, l'étude bibliographique menée au chapitre I a mis en évidence un besoin réel d'études exhaustives sur l'endommagement laser pour les très courtes durées d'impulsion : influence du matériau lui même (indice complexe, largeur de bande interdite...) mais aussi des techniques de dépôt.

Dans le cadre de cette thèse, une plateforme d'endommagement laser pour les durées d'impulsion femtoseconde a été développée au sein de l'Institut Fresnel. Les impulsions femtoseconde ayant des propriétés spécifiques de propagation, une attention particulière a été apportée sur les aspects métrologiques afin d'éviter toute erreur dans l'interprétation des données obtenues. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude du comportement déterministe ou probabiliste de l'endommagement laser dans les couches minces optiques. Les résultats obtenus montrent que les courbes de probabilité d'endommagement présentent le même aspect fortement déterministe pour les couches minces et les substrats. Dans les deux cas la largeur relative de la transition pour une durée d'impulsion de l'ordre de 500 femtosecondes est inférieure à l'erreur sur la fluence, estimée à 1,4%.

A l'aide de cette plateforme le comportement sous irradiation laser subpicoseconde d'une grande variété d'oxydes purs a été étudié. Chaque monocouche présente un seuil et une morphologie d'endommagement spécifique, qui dépend des propriétés intrinsèques de celle-ci. La prise en compte de la variation du champ électrique suivant la position dans la couche permet d'interpréter les seuils d'endommagement obtenus en fonction de l'épaisseur déposée. Une dépendance linéaire du seuil d'endommagement avec la largeur de bande interdite a été mise en évidence, conformément à ce qui a été reporté dans la littérature à 800nm.

L'évolution du seuil d'endommagement en fonction de la durée d'impulsion a été étudiée pour des monocouches HfO_2 réalisées par différentes techniques de dépôt. Les résultats indiquent une dépendance claire du seuil d'endommagement avec la technique de dépôt employée, et ce quelle que soit la durée d'impulsion. Par ailleurs aucune corrélation n'a pu être observée entre régime nanoseconde et régime femtoseconde. Afin d'interpréter ces résultats, un modèle spécifique aux couches minces optiques a été développé. Celui-ci prend en compte l'évolution de l'indice complexe due à l'augmentation de la densité électronique au cours de l'impulsion. La dynamique de la répartition du champ électrique est intégrée à l'équation de taux électronique. Le bon accord obtenu entre

données expérimentales et simulation confirme la présence d'effets transitoires durant l'interaction. Malgré une caractérisation approfondie des échantillons, les différences de seuils observées entre échantillons ne peuvent être entièrement expliquées.

Avec les mixtures, une nouvelle voie s'ouvre pour l'amélioration de la tenue au flux de composants optiques. Leur comportement sous flux laser intense reste à ce jour peu étudié. Afin de combler ce vide une étude exhaustive a été menée sur un grand nombre de mixtures. Une attention particulière a été portée sur la caractérisation de ces composants. Une différence de comportements entre mixtures et oxydes purs a été mise en évidence. Aucun comportement linéaire commun n'est observé. Il existe au contraire une relation entre seuils et indice de réfraction, observée pour la première fois en régime femtoseconde.

D'autres travaux sont nécessaires afin d'améliorer notre compréhension de l'endommagement laser des couches minces optiques.

Il aurait été intéressant d'observer la transition d'un comportement déterministe à un comportement probabiliste de l'endommagement laser lorsque la durée d'impulsion augmente.

La présence de ripples ainsi que de fractures rectilignes, observés pour tout type de couche, semble indiquer un impact fort de l'état de surface du substrat sur la morphologie d'endommagement. Des tests avec des substrats présentant différents états de surface pourraient être menés.

L'influence de la taille du faisceau, du nombre de tirs ou encore du taux de répétition, n'ont pas encore été clairement identifiées pour les couches minces.

La majorité des travaux de cette thèse ont été menés pour une durée d'impulsion d'environ 500fs, permettant ainsi de s'affranchir des problèmes de dispersion, ou d'effets non linéaires. Pour être plus réaliste il serait nécessaire de mener des études plus près des conditions d'utilisation, pour de très courtes durées d'impulsions notamment. L'impact du profil temporel, ou encore des effets non linéaires tels que l'automodulation de phase sur le seuil d'endommagement des couches constituent d'autres pistes à explorer.

Bibliographie

- [1] **A. Ovsianikov, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov**, *Three-dimensional photofabrication with femtosecond lasers for applications in photonics and biomedicine*, Applied Surface Science **253**, 6599-6602 (2007).
- [2] **M. S. Giridhar, K. Seong, A. Schülzgen, P. Khulbe, N. Peyghambarian, and M. Mansuripur**, *Femtosecond Pulsed Laser Micromachining of Glass Substrates with Application to Microfluidic Devices*, Appl. Opt. **43**, 4584-4589 (2004).
- [3] **H. P. Sardesai, C. C. Chang, and A. M. Weiner**, *A Femtosecond Code-Division Multiple-Access Communication System Test Bed*, J. Lightwave Technol. **16**, 1953 (1998).
- [4] **E. L. Gurevich, Hergenr, and R. der**, *Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives*, Applied Spectroscopy **61**, 233A-242A (2007).
- [5] **F. Langhojer, F. Dimler, G. Jung, and T. Brixner**, *Product accumulation for ultrasensitive femtochemistry*, Opt. Lett. **32**, 3346-3348 (2007).
- [6] **T. Ditmire, J. Zweiback, V. P. Yanovsky, T. E. Cowan, G. Hays, and K. B. Wharton**, *Nuclear fusion from explosions of femtosecond laser-heated deuterium clusters*, Nature **398**, 489-492 (1999).
- [7] **W. R. Zipfel, R. M. Williams, and W. W. Webb**, *Nonlinear magic: multiphoton microscopy in the biosciences*, Nat Biotech **21**, 1369-1377 (2003).
- [8] **B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, and S. I. Anisimov**, *Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation*, Applied Physics A **79**, 767-769 (2004).
- [9] **C. B. Schaffer, A. Brodeur, and E. Mazur**, *Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses*, Measurement Science and Technology **12**, 1784-1794 (2001).
- [10] **D. N. Nguyen, L. A. Emmert, D. Patel, C. S. Menoni, and W. Rudolph**, *Transient phenomena in the dielectric breakdown of HfO₂ optical films probed by ultrafast laser pulse pairs*, Applied Physics Letters **97**, 191909 (2010).
- [11] **J. Bonse, S. Baudach, W. Kautek, E. Welsch, and J. Krüger**, *Femtosecond laser damage of a high reflecting mirror*, Thin Solid Films **408**, 297-301 (2002).
- [12] **L. A. Emmert, M. Mero, and W. Rudolph**, *Modeling the effect of native and laser-induced states on the dielectric breakdown of wide band gap optical materials by multiple subpicosecond laser pulses*, Journal of Applied Physics **108**, 043523-043523 (2010).

- [13] **A. Melninkaitis, D. Miksys, R. Grigonis, V. Sirutkaitis, M. Jupe, and D. Ristau**, *Comparative studies of laser-induced damage threshold measurements in highly reflecting mirrors - art. no. 672012*, Laser-Induced Damage in Optical Materials: 2007 **6720**, 72012-72012359 (2008).
- [14] **M. Mero, J. Liu, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke**, *Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films*, Physical Review B **71**, 115109-115109 (2005).
- [15] **Y. Zaouter, J. Didierjean, F. Balembois, G. L. Leclin, F. Druon, P. Georges, J. Petit, P. Goldner, and B. Viana**, *47-fs diode-pumped Yb³⁺:CaGdAlO₄ laser*, Optics Letters **31**, 119-121 (2006).
- [16] **J. Boudeile, F. Druon, M. Hanna, P. Georges, Y. Zaouter, E. Cormier, J. Petit, P. Goldner, and B. Viana**, *Continuous-wave and femtosecond laser operation of Yb:CaGdAlO₄ under high-power diode pumping*, Optics Letters **32**, 1962-1964 (2007).
- [17] **N. Sanner, O. Utéza, B. Bussiere, G. Coustillier, A. Leray, T. Itina, and M. Sentis**, *Measurement of femtosecond laser-induced damage and ablation thresholds in dielectrics*, Applied Physics A **94**, 889-897 (2009).
- [18] **D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou**, *Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs*, Applied Physics Letters **64**, 3071-3071 (1994).
- [19] **B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry**, *Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics*, Physical Review B **53**, 1749-1761 (1996).
- [20] **J. Neauport, E. Lavastre, G. Razé, G. Dupuy, N. Bonod, M. Balas, G. de Villele, J. Flamand, S. Kaladgew, and F. Desseroeur**, *Effect of electric field on laser induced damage threshold of multilayer dielectric gratings*, Optics Express **15**, 12508-12522 (2007).
- [21] **N. Blanchot, G. Behar, T. Berthier, E. Bignon, F. Boubault, C. Chappuis, H. Coïc, C. Damiens-Dupont, J. Ebrardt, Y. Gautheron, P. Gibert, O. Hartmann, E. Hugonnot, F. Laborde, D. Lebeaux, J. Luce, S. Montant, S. Noailles, J. Néauport, D. Raffestin, B. Remy, A. Roques, F. Sautarel, M. Sautet, C. Sauteret, and C. Rouyer**, *Overview of PETAL, the multi-Petawatt project on the LIL facility*, Plasma Physics and Controlled Fusion **50**, 124045-124045 (2008).
- [22] **M. Dunne**, *A high-power laser fusion facility for Europe*, Nat Phys **2**, 2-5 (2006).
- [23] **E. Gerstner**, *Laser physics: Extreme light*, Nature **446**, 16-18 (2007).
- [24] **N. Miyanaga, H. Azechi, K. A. Tanaka, T. Kanabe, T. Jitsuno, J. Kawanaka, Y. Fujimoto, R. Kodama, H. Shiraga, K. Knodo, K. Tsubakimoto, H. Habara, J. Lu, G. Xu, N. Morio, S. Matsuo, E. Miyaji, Y. Kawakami, Y. Izawa, and K. Mima**, *10-kJ PW laser for the FIREX-I program*, J. Phys. IV France **133**, 81-87 (2006).
- [25] **C. Stoeckl, J. A. Delettret, J. H. Kelly, T. J. Kessler, B. E. Kruschwitz, S. J. Loucks, R. L. McCrory, D. D. Meyerhofer, D. N. Maywar, S. F. B. Morse, J. Myatt, A. L. Rigatti, L. J. Waxer, J. D. Zuegel, and R. B. Stephens**, *High-energy petawatt project at the university of*

rochester's laboratory for laser energetics, (American Nuclear Society, La Grange Park, IL, ETATS-UNIS, 2006).

- [26] **L. Gallais, J. Capoulade, J. Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, C. Koc, and M. Lequime**, *Laser damage resistance of hafnia thin films deposited by electron beam deposition, reactive low voltage ion plating, and dual ion beam sputtering*, *Applied Optics* **47**, C107-C113 (2008).
- [27] **D. Nguyen, L. A. Emmert, I. V. Cravetchi, M. Mero, W. Rudolph, M. Jupe, M. Lappschies, K. Starke, and D. Ristau**, *Ti_xSi_{1-x}O₂ optical coatings with tunable index and their response to intense subpicosecond laser pulse irradiation*, *Applied Physics Letters* **93**, 261903-3 (2008).
- [28] **M. Maglione and R. Decourt**, *Matériaux diélectriques*, (2010).
- [29] **P. H. Lissberger**, *Optical applications of dielectric thin films*, *Reports on Progress in Physics* **33**, 197 (1970).
- [30] **C. Kittel**, *Introduction to Solid State Physics*, (2005).
- [31] **M. Born and E. Wolf**, *Principles of Optics*, (1999).
- [32] **C. Rullière and C. Hirlimann**, *Pulsed Optics*, in *Femtosecond Laser Pulses* (Springer New York, 2005), p. 25-56-56.
- [33] **D. Strickland and G. Mourou**, *Compression of amplified chirped optical pulses*, *Opt. Commun.* **56**, 219-221 (1985).
- [34] **Réseau des Technologies Femtoseconde**, <http://www.lasur-femto.cnrs.fr/>
- [35] **F. Träger, A. Zheltikov, A. L. Huillier, and F. Krausz**, *Nonlinear Optics*, in *Springer Handbook of Lasers and Optics* (Springer New York, 2007), p. 157-248-248.
- [36] **B. E. A. Saleh and M. Carl Teich**, *Fundamentals of Photonics*, (1991).
- [37] **N. Bloembergen**, *Nonlinear optics: Past, present, and future*, *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **6**, 876-880 (2000).
- [38] **J. P. Wolf and al.**, *Propagation des impulsions femtosecondes dans l'atmosphère*, in *Lasers et Technologies Femtosecondes*, edited by M. Sentis and O. Utéza (Université de Saint Etienne, 2005), p. 305-318.
- [39] **Effect of Self-phase Modulation on the Pulse Bandwidth**, <http://www.rp-photonics.com/encyclopedia.html>
- [40] **K. Yamanouchi, A. Becker, R. Li, S. L. Chin, C.-Y. Wang, Q.-R. Xing, Y.-F. Li, M.-L. Hu, L. Yang, J.-X. Gong, W. Jia, and L. Chai**, *Femtosecond Laser Applications in Micro/Nano Science and Technology: Nonlinear Effects in Photonic Crystal Fibers, Femtosecond Laser-Induced Forward Transfer, and Femtosecond Laser Manipulation System for Biology*, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science* (Springer Berlin Heidelberg, 2009), p. 233-260-260.

- [41] **W. G. Wagner, H. A. Haus, and J. H. Marburger**, *Large-Scale Self-Trapping of Optical Beams in the Paraxial Ray Approximation*, Physical Review **175**, 256-256 (1968).
- [42] **L. Bergé and al.**, *Ultrashort filaments of light in weakly ionized, optically transparent media*, Reports on Progress in Physics **70**, 1633 (2007).
- [43] **S. K. Sundaram and E. Mazur**, *Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses*, Nature Materials **1**, 217 (2002).
- [44] **G. Petite**, *Mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde en "flux intermédiaire"*, in *Lasers et Technologies Femtosecondes*, edited by M. Sentis and O. Utéza (Université de Saint Etienne, 2005).
- [45] **V. Berger**, *Principes physiques des lasers à semiconducteurs*, in *Collection SFO*, EDP Sciences ed. (2002)
- [46] **C. Mezel, A. Bourgeade, and L. Hallo**, *Surface structuring by ultrashort laser pulses: A review of photoionization models*, Physics of plasmas **17**, 113504.1-113504.16 (2010).
- [47] **T. Brabec, M. Lenzner, and W. Rudolph**, *Laser-Induced Optical Breakdown in Solids*, in *Strong Field Laser Physics* (Springer Berlin / Heidelberg, 2009), p. 243-257.
- [48] **I. J. Pankove**, *Optical processes in semiconductors*, (Prentice-Hall 1971).
- [49] **B. Bussiere**, *Etude des mécanismes d'endommagement par laser impulsif des cristaux de Saphir dopé Titane*, Thèse, UNIVERSITE DE LA MEDITERRANEE AIX - MARSEILLE II, 2010.
- [50] **A. Von Conta**, *BACHELOR THESIS Characterization of the laser induced damage threshold of mirrors in the ultra short pulse regime*, 2010.
- [51] **E. Bricchi**, *Femtosecond micro-machining and consequent self-assembled nano-structures in transparent materials*, Thèse, University of Southampton, 2005.
- [52] **C. Schaffer**, *Interaction of femtosecond laser pulses with transparent materials*, Thèse, Harvard University, 2001.
- [53] **J. McDonald**, *Near threshold femtosecond laser interactions with materials: Ablation thresholds, morphologies, and dynamics*, Thèse, University of Michigan, 2007.
- [54] **A. Melninkaitis**, *Optical Resistance of Dielectric Coatings to Multi-pulse Femtosecond Laser Radiation*, Thèse, Vilnius University, 2009.
- [55] **M. Mero**, *Femtosecond Laser Induced Breakdown in Dielectric Films*, Thèse, The University of New Mexico, 2005.
- [56] **L. Sudrie**, *Propagation Non-linéaire des impulsions Laser Femtosecondes dans la Silice*, Thèse, Université de Paris XI Orsay, 2002.
- [57] **J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen**, *Electronic structure of silicon*, Physical Review B **10**, 5095 (1974).

- [58] **L. V. Keldysh**, *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*, Soviet Physics JETP **20**, 1307-1307 (1965).
- [59] **M. Jupe, L. Jensen, A. Melninkaitis, V. Sirutkaitis, and D. Ristau**, *Calculations and experimental demonstration of multi-photon absorption governing fs laser-induced damage in titania*, Optics Express **17**, 12269-12278 (2009).
- [60] **S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin**, *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics : Femtosecond and attosecond phenomena*, (Springer, Heidelberg, ALLEMAGNE, 2004).
- [61] **L. Sudrie, A. Couairon, M. Franco, B. Lamouroux, B. Prade, S. Tzortzakis, and A. Mysyrowicz**, *Femtosecond laser-induced damage and filamentary propagation in fused silica*, Phys Rev Lett **89**, 186601 (2002).
- [62] **A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon**, *Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses*, Physical review B **61**, 11437 - 11450 (2000).
- [63] **D. Du, X. Liu, and G. Mourou**, *Reduction of multi-photon ionization in dielectrics due to collisions*, Applied Physics B **63**, 617-621 (1996).
- [64] **A. C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou**, *Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration*, Physical Review Letters **82**, 3883-3886 (1999).
- [65] **M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz**, *Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics*, Physical Review Letters **80**, 4076 (1998).
- [66] **B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry**, *Optical ablation by high-power short-pulse lasers*, Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics **13**, 459-468 (1996).
- [67] **M. Sparks, D. L. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. A. Maradudin, L. J. Sham, E. Loh, and D. F. King**, *Theory of electron-avalanche breakdown in solids*, Phys. Rev. B **24**, 3519--3536 (1981).
- [68] **K. K. Thornber**, *Applications of scaling to problems in high-field electronic transport*, Journal of Applied Physics **52**, 279-290 (1981).
- [69] **D. Arnold and E. Cartier**, *Theory of laser-induced free-electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids*, Physical Review B **46**, 15102-15115 (1992).
- [70] **B. Rethfeld**, *Unified Model for the Free-Electron Avalanche in Laser-Irradiated Dielectrics*, Phys. Rev. Lett. **92**, 187401 (2004).
- [71] **N. Medvedev and B. Rethfeld**, *A comprehensive model for the ultrashort visible light irradiation of semiconductors*, Journal of Applied Physics **108**, 103112-8 (2010).
- [72] **T. Q. Jia, H. Y. Sun, X. X. Li, D. H. Feng, C. B. Li, S. Z. Xu, R. X. Li, Z. Z. Xu, and H. Kuroda**, *The ultrafast excitation processes in femtosecond laser-induced damage in dielectric omnidirectional reflectors*, Journal of Applied Physics **100**, 023103-023103 (2006).

- [73] **T. Balciunas, A. Melninkaitis, G. Tamosauskas, and V. Sirutkaitis**, *Time-resolved off-axis digital holography for characterization of ultrafast phenomena in water*, Opt. Lett. **33**, 58-60 (2008).
- [74] **M. Fox**, *Optical Properties of Solids*, (Oxford University Press).
- [75] **C. Thaury, F. Quere, J. P. Geindre, A. Levy, T. Ceccotti, P. Monot, M. Bougeard, F. Reau, P. d'Oliveira, P. Audebert, R. Marjoribanks, and P. Martin**, *Plasma mirrors for ultrahigh-intensity optics*, Nat Phys **3**, 424-429 (2007).
- [76] **N. Bloembergen**, *Laser-induced electric breakdown in solids*, Quantum Electronics **10**, 375-386 (1974).
- [77] **B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry**, *Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses*, Physical Review Letters **74**, 2248-2251 (1995).
- [78] **F. Quéré, S. Guizard, Ph. Martin, G. Petite, H. Merdji, B. Carré, J. F. Hergott, and L. Le Déroff**, *Hot-electron relaxation in quartz using high-order harmonics*, Physical Review B **61**, 9883 (2000).
- [79] **J. Jasapara, A. V. V. Nampoothiri, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke**, *Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films*, Physical Review B **63**, 045117-045117 (2001).
- [80] **F. Quéré and al.**, *Time-resolved study of laser-induced breakdown in dielectrics*, EPL (Europhysics Letters) **56**, 138 (2001).
- [81] **R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. E. B. Campbell**, *Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al₂O₃*, Physical review B **62**, 13167 - 13173 (2000).
- [82] **B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, and S. I. Anisimov**, *Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation*, Physical Review B **65**, 092103 (2002).
- [83] **L. Gallais and J. Y. Natoli**, *Optimized Metrology for Laser-Damage Measurement: Application to Multiparameter Study*, Applied Optics **42**, 960-971 (2003).
- [84] **M. Lenzner, F. Krausz, J. Krüger, and W. Kautek**, *Photoablation with sub-10 fs laser pulses*, Applied Surface Science **154-155**, 11-16 (2000).
- [85] **L. Lemaître, S. Bouillet, R. Courchinoux, T. Donval, M. Josse, J. C. Poncetta, and H. Bercegol**, *An accurate, repeatable, and well characterized measurement of laser damage density of optical materials*, Review of Scientific Instruments **78**, 103105 (2007).
- [86] **F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J. Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht**, *Laser damage resistance of RbTiOPO₄: evidence of polarization dependent anisotropy*, Optics Express **15**, 13849-13857 (2007).

- [87] **Y.-M. Lai and N.-H. Cheung**, *Pulsed laser-induced damage threshold studies of thin aluminum films on quartz: Simultaneous monitoring of optical and acoustic signals*, Review of Scientific Instruments **64**, 1606-1606 (1993).
- [88] **I. Jovanovic, C. Brown, B. Wattellier, N. Nielsen, W. Molander, B. Stuart, D. Pennington, and C. P. J. Barty**, *Precision short-pulse damage test station utilizing optical parametric chirped-pulse amplification*, Review of Scientific Instruments **75**, 5193-5193 (2004).
- [89] **L. L. Chase, A. V. Hamza, and H. W. H. Lee**, *Investigation of optical damage mechanisms in hafnia and silica thin films using pairs of subnanosecond laser &es with variable time delay*, journal of applied physics **71**, 1204-1208 (1992).
- [90] **T. Apostolova and Y. Hahn**, *Modeling of laser-induced breakdown in dielectrics with subpicosecond pulses*, journal of applied physics **88**, 1024-1034 (2000).
- [91] **G. Abromavicius, R. Buzelis, R. Drazdys, A. Melninkaitis, and V. Sirutkaitis**, in *Influence of electric field distribution on laser induced damage threshold and morphology of high reflectance optical coatings*, Boulder, CO, USA, 2007 (SPIE), p. 67200Y-8.
- [92] **M. J. Soileau, W. E. Williams, E. W. V. Stryland, T. F. Boggess, and A. L. Smirl**, *Temporal Dependence of Laser-Induced Breakdown in NaCl and SiO₂*, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ., 387 (1984).
- [93] **A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian, and D. Ashkenasi**, *Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **69**, S373-S376 (1999).
- [94] **A. P. Joglekar, H. Liu, G. J. Spooner, E. Meyhofer, G. Mourou, and A. J. Hunt**, *A study of the deterministic character of optical damage by femtosecond laser pulses and applications to nanomachining*, Applied Physics B **77**, 25-30 (2003).
- [95] **D. M. Simanovskii, H. A. Schwettman, H. Lee, and A. J. Welch**, *Midinfrared Optical Breakdown in Transparent Dielectrics*, Physical Review Letters **91**, 107601 (2003).
- [96] **T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, X. X. Li, S. Z. Xu, H. Y. Sun, D. H. Feng, C. B. Li, X. F. Wang, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, and H. Kuroda**, *Ultraviolet-infrared femtosecond laser-induced damage in fused silica and CaF₂ crystals*, Physical Review B **73**, 054105 (2006).
- [97] **M. Mero, B. Clapp, J. C. Jasapara, W. Rudolph, D. Ristau, K. Starke, J. Kruger, S. Martin, and W. Kautek**, *On the damage behavior of dielectric films when illuminated with multiple femtosecond laser pulses*, Optical Engineering **44**, 051107-7 (2005).
- [98] **D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian, and A. Rosenfeld**, *Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation*, Applied Surface Science **150**, 101-106 (1999).
- [99] **M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek, and F. Krausz**, *Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **69**, 465-466 (1999).

- [100] **H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, R. Herrmann, F. Noack, and E. E. B. Campbell**, *Laser-induced damage in SiO₂ and CaF₂ with picosecond and femtosecond laser pulses*, Applied Physics A **62**, 293-294 (1996).
- [101] **J. Jasapara, A. V. V. Nampoothiri, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke**, *Femtosecond laser pulse induced breakdown in dielectric thin films*, Phys. Rev. B **63**, 045117 (2001).
- [102] **A. E. Chmel**, *Fatigue laser-induced damage in transparent materials*, Materials Science and Engineering B **49**, 175-190 (1997).
- [103] **F. Brygo, A. Semerok, R. Oltra, J. M. Weulersse, and S. Fomichev**, *Laser heating and ablation at high repetition rate in thermal confinement regime*, Applied Surface Science **252**, 8314-8318 (2006).
- [104] **C. B. Schaffer, J. F. Garcia, and E. Mazur**, *Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser*, (Springer, Heidelberg, ALLEMAGNE, 2003).
- [105] **R. R. Gattass, L. R. Cerami, and E. Mazur**, *Micromachining of bulk glass with bursts of femtosecond laser pulses at variable repetition rates*, Opt. Express **14**, 5279-5284 (2006).
- [106] **S. Eaton, H. Zhang, P. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek, and A. Arai**, *Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate*, Opt. Express **13**, 4708-4716 (2005).
- [107] **P. Martin, S. Guizard, P. Daguzan, G. Petite, P. D'Oliveira, P. Meynadier, and M. Perdrix**, *Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals*, Physical Review B **55**, 5799 (1997).
- [108] **O. M. Efimov, K. Gabel, S. V. Garnov, L. B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson, and M. J. Soileau**, *Color-center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses*, Journal of the Optical Society of America B **15**, 193-199 (1998).
- [109] **A. Chmel'**, *Cumulative effect in laser-induced damage of optical glasses: A review*, Glass Physics and Chemistry **26**, 49-58 (2000).
- [110] **S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin**, *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **79**, 1695-1709 (2004).
- [111] **M. Mero, A. J. Sabbah, J. Zeller, and W. Rudolph**, *Femtosecond dynamics of dielectric films in the pre-ablation regime*, Applied Physics A **81**, 317-324 (2005).
- [112] **A. Hertwig, S. Martin, J. Krüger, and W. Kautek**, *Surface damage and color centers generated by femtosecond pulses in borosilicate glass and silica*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **79**, 1075-1077 (2004).
- [113] **Wagner, R. Frank, Hildenbrand, Anne, Gallais, Laurent, Akhouayri, Hassan, Commandre, Mireille, Natoli, and Y. Jean**, *Statistical interpretation of S-on-1 data and the damage initiation mechanism*, (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, ETATS-UNIS, 2008).

- [114] **A. Ciapponi, F. R. Wagner, S. Palmier, J.-Y. Natoli, and L. Gallais**, *Study of luminescent defects in hafnia thin films made with different deposition techniques*, Journal of Luminescence **129**, 1786-1789 (2009).
- [115] **J. Capoulade, L. Gallais, J.-Y. Natoli, and M. Commandré**, *Multiscale analysis of the laser-induced damage threshold in optical coatings*, Applied Optics **47**, 5272-5280 (2008).
- [116] **S. Martin, A. Hertwig, M. Lenzner, J. Kruger, and W. Kautek**, *Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses*, Applied Physics A **77**, 883-884 (2003).
- [117] **L. G. DeShazer, B. E. Newnam, and K. M. Leung**, *Role of coating defects in laser-induced damage to dielectric thin films*, Applied Physics Letters **23**, 607-609 (1973).
- [118] **J.-Y. Natoli, L. Gallais, H. Akhouayri, and C. Amra**, *Laser-induced Damage of Materials in Bulk, Thin-film, and Liquid forms*, Appl. Opt. **41**, 3156-3166 (2002).
- [119] **K. Starke, D. Ristau, and H. Welling**, in *Standard measurement procedures for the characterization of fs-laser optical components*, Boulder, CO, USA, 2003 (SPIE), p. 482-491.
- [120] **O. Uteza, B. Bussière, F. Canova, J. P. Chambaret, P. Delaporte, T. Itina, and M. Sentis**, *Laser-induced damage threshold of sapphire in nanosecond, picosecond and femtosecond regimes*, Applied Surface Science (2007).
- [121] **N. Sanner, B. Bussiere, O. Uteza, A. Leray, T. Itina, M. Sentis, J. Y. Natoli, and M. Commandre**, *Influence of the beam-focus size on femtosecond laser-induced damage threshold in fused silica*, (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, ETATS-UNIS, 2008).
- [122] **J. B. Ashcom, R. R. Gattass, C. B. Schaffer, and M. E**, *Numerical aperture dependence of damage and supercontinuum generation from femtosecond laser pulses in bulk fused silica*, Journal of the optical society of America B **23**, 2317-2322 (2006).
- [123] **Y. Gontier and M. Trahin**, *Multiphoton Ionization Induced by Circularly Polarized Radiation*, Physical Review A **7**, 2069-2073 (1973).
- [124] **E. G. Gamaly, A. V. Rode, and B. Luther-Davies**, *Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics*, Physics of plasma **9**, 949-957 (2002).
- [125] **K. Starke, T. Gross, and D. Ristau**, in *Laser-induced damage threshold of optical components for ultrashort-pulse laser systems*, Boulder, CO, USA, 2000 (SPIE), p. 408-417.
- [126] **A. Melninkaitis, T. Rakickas, D. Miksys, R. Grigonis, V. Sirutkaitis, A. Skrebutenas, R. Buzelis, R. Drazdys, G. Abromavicius, R. Juskenas, and A. Selskis**, *Effect of deposition method and substrate surface quality on laser-induced damage threshold for repetitive 13-ns and 130-fs pulses*, Laser-Induced Damage In Optical Materials: 2004 **5647**, 43-52 584 (2005).
- [127] **K. Starke, T. Gross, and D. Ristau**, in *Laser-induced damage investigation in chirped mirrors for ultrashort-pulse laser systems*, Boulder, CO, USA, 2001 (SPIE), p. 528-534.

- [128] **C. Stolz, D. Ristau, and M. Turowski**, in *Thin Film Femtosecond Laser Damage Competition*, 2009.
- [129] **D. N. Nguyen, L. A. Emmert, and R. W.**, in *Studies of femtosecond laser induced damage of HfO₂ thin film in atmospheric and vacuum environments*, 2009.
- [130] **D. N. Nguyen, L. Emmert, M. Mero, W. G. Rudolph, D. Patel, E. Krous, and C. S. Menoni**, in *The effect of annealing on the subpicosecond breakdown behavior of hafnia films*, Boulder, CO, USA, 2008 (SPIE), p. 71320N-7.
- [131] **P. E. Miller, J. D. Bude, T. I. Suratwala, N. Shen, T. A. Laurence, W. A. Steele, J. Menapace, M. D. Feit, and L. L. Wong**, *Fracture-induced subbandgap absorption as a precursor to optical damage on fused silica surfaces*, Opt. Lett. **35**, 2702-2704 (2010).
- [132] **N. Bloembergen**, *Role of cracks, pores, and absorbing inclusions on laser induced damage threshold at surface of transparent dielectrics*, Applied Optics **12**, 661-664 (1973).
- [133] **Z. Wu, H. Jiang, Z. Zhang, Q. Sun, H. Yang, and Q. Gong**, *Morphological investigation at the front and rear surfaces of fused silica processed with femtosecond laser pulses in air*, Opt. Express **10**, 1244-1249 (2002).
- [134] **A. Ben-Yakar, A. Harkin, J. Ashmore, R. L. Byer, and H. A. Stone**, *Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses*, J. Phys. D : Appl. Phys. **40**, 1447-1459 (2007).
- [135] **L. Urech, T. Lippert, A. Wokaun, S. Martin, H. Mädebach, and J. Krüger**, *Removal of doped poly(methylmetacrylate) from tungsten and titanium substrates by femto- and nanosecond laser cleaning*, Applied Surface Science **252**, 4754-4758 (2006).
- [136] **D. Kawamura, A. Takita, Y. Hayasaki, and N. Nishida**, *Method for reducing debris and thermal destruction in femtosecond laser processing by applying transparent coating*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **82**, 523-527 (2006).
- [137] **Y. Dong, H. Sakata, and P. Molian**, *Femtosecond pulsed laser ablation of diamond-like carbon films on silicon*, (Elsevier, Amsterdam, PAYS-BAS, 2005).
- [138] **C. Li, D. Feng, T. Jia, H. Sun, X. Li, S. Xu, X. Wang, and Z. Xu**, *Ultrafast dynamics in ZnO thin films irradiated by femtosecond lasers*, Solid State Communications **136**, 389-394 (2005).
- [139] **G. Zhang, D. Gu, X. Jiang, Q. Chen, and F. Gan**, *Femtosecond laser pulse irradiation of Sb-rich AgInSbTe films: Scanning electron microscopy and atomic force microscopy investigations*, (Springer, Heidelberg, ALLEMAGNE, 2005).
- [140] **J. Koch, F. Korte, T. Bauer, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov**, *Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **81**, 325-328 (2005).
- [141] **M. Park, B. H. Chon, H. S. Kim, S. C. Jeoung, D. Kim, J.-I. Lee, H. Y. Chu, and H. R. Kim**, *Ultrafast laser ablation of indium tin oxide thin films for organic light-emitting diode application*, Optics and Lasers in Engineering **44**, 138-146 (2006).

- [142] **J. Bonse, P. Rudolph, J. Krüger, S. Baudach, and W. Kautek**, *Femtosecond pulse laser processing of TiN on silicon*, Applied Surface Science **154-155**, 659-663 (2000).
- [143] **M. Lenzner**, *Femtosecond Laser-Induced Damage of Dielectrics*, (World Scientific, Singapur, 1999).
- [144] **H. M. van Driel, J. E. Sipe, and J. F. Young**, *Laser-Induced Periodic Surface Structure on Solids: A Universal Phenomenon*, Physical Review Letters **49**, 1955 (1982).
- [145] **Z. Guosheng, P. M. Fauchet, and A. E. Siegman**, *Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination*, Physical Review B **26**, 5366 (1982).
- [146] **N. Yasumaru, K. Miyazaki, and J. Kiuchi**, *Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **76**, 983-985 (2003).
- [147] **F. Costache, M. Henyk, and J. Reif**, *Modification of dielectric surfaces with ultra-short laser pulses*, Applied Surface Science **186**, 352-357 (2002).
- [148] **A. Borowiec and H. K. Haugen**, *Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses*, Applied Physics Letters **82**, 4462-4464 (2003).
- [149] **F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif**, *Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **79**, 1429-1432 (2004).
- [150] **A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and C. Guo**, *Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals*, Journal of Applied Physics **101**, 034903-4 (2007).
- [151] **J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel**, *Laser-induced periodic surface structure. I. Theory*, Physical Review B **27**, 1141 (1983).
- [152] **V. I. Emel'yanov and D. V. Babak**, *Defect capture under rapid solidification of the melt induced by the action of femtosecond laser pulses and formation of periodic surface structures on a semiconductor surface*, Applied Physics A: Materials Science & Processing **74**, 797-805 (2002).
- [153] **J. Reif, F. Costache, M. Henyk, and S. V. Pandelov**, *Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics*, Applied Surface Science **197-198**, 891-895 (2002).
- [154] **H. Steve, N. Jerome, and B. Nicolas**, *The role of electric field polarization of the inc10.1063/1.3624832 laser beam in the short pulse damage mechanism of pulse compression gratings*, (AIP, 2011).
- [155] **J. Jasapara, M. Mero, and R. W.**, *Retrieval of the dielectric function of thin films from femtosecond pump-probe experiments*, Applied Physics Letters **80**, 2367-2369 (2002).

- [156] **L. Gallais, B. Mangote, M. Commandre, A. Melninkaitis, J. Mirauskas, M. Jeskevic, and V. Sirutkaitis**, *Transient interference implications on the subpicosecond laser damage of multielectrics*, Applied Physics Letters **97**, - (2010).
- [157] **A. Shaposhnikov, D. Gritsenko, I. Petrenko, O. Pchelyakov, V. Gritsenko, S. Érenburg, N. Bausk, A. Badalyan, Y. Shubin, T. Smirnova, H. Wong, and C. Kim**, *The atomic and electron structure of ZrO_2* , Journal of Experimental and Theoretical Physics **102**, 799-809 (2006).
- [158] **S. Monaghan, P. K. Hurley, K. Cherkaoui, M. A. Negara, and A. Schenk**, *Determination of electron effective mass and electron affinity in HfO_2 using MOS and MOSFET structures*, Solid-State Electronics **53**, 438-444 (2009).
- [159] **P. L. Young**, *dc electrical conduction in thin $Ta_{2}O_5$ films. II. Highly imperfect films*, Journal of Applied Physics **47**, 242-247 (1976).
- [160] **J. C. Garcia, L. M. R. Scolfaro, A. T. Lino, V. N. Freire, G. A. Farias, C. C. Silva, H. W. L. Alves, S. C. P. Rodrigues, and J. E. F. da Silva**, *Structural, electronic, and optical properties of ZrO_2 from ab initio calculations*, Journal of Applied Physics **100**, 104103-9 (2006).
- [161] **H. A. Macleod**, *Thin Film Optical Filters, 3ème Edition*, (2001).
- [162] **R. Petit**, *Ondes électromagnétiques en radioélectricité et en optique*, (Masson, 1993).
- [163] *Determination of laser induced threshold on optical surfaces - Part 1: 1-on-1, Norme ISO 11254-1* (2000).
- [164] *Determination of laser induced threshold on optical surfaces - Part 2: S-on-1, Norme ISO 11254-2* (2000).
- [165] **C. R. Wolfe, M. R. Kozlowski, J. H. Campbell, M. Staggs, and F. Rainer**, *Permanent laser conditioning of thin film optical materials*, United States Patent **5**, 472 (1995).
- [166] **C. W. Carr, J. B. Trenholme, and M. L. Spaeth**, *Effect of temporal pulse shape on optical damage*, Applied Physics Letters **90**, 041110 (2007).
- [167] **E. T. J. Nibbering, G. Grillon, M. A. Franco, B. S. Prade, and A. Mysyrowicz**, *Determination of the inertial contribution to the nonlinear refractive index of air, N_2 , and O_2 by use of unfocused high-intensity femtosecond laser pulses*, JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS **14**, 650-660 (1997).
- [168] **N. Sanner, O. Utéza, B. Chimier, M. Sentis, P. Lassonde, F. Légaré, and J. C. Kieffer**, *Toward determinism in surface damaging of dielectrics using few-cycle laser pulses*, Applied Physics Letters **96**, 071111-071111 (2010).
- [169] **L. Gallais, H. Krol, J. Y. Natoli, M. Commandré, M. Cathelinaud, L. Roussel, M. Lequime, and C. Amra**, *Laser damage resistance of silica thin films deposited by Electron Beam Deposition, Ion Assisted Deposition, Reactive Low Voltage Ion Plating and Dual Ion Beam Sputtering*, Thin Solid Films **515**, 3830-3836 (2007).

- [170] **M. Alvisi, G. D. Nunzio, M. D. Giulio, M. C. Ferrara, M. R. Perrone, L. Protopapa, and L. Vasanelli**, *Deposition of SiO₂ Films with High Laser Damage Thresholds by Ion-Assisted Electron-Beam Evaporation*, *Applied Optics* **38**, 1237-1243 (1999).
- [171] **M. Alvisi, M. D. Giulio, S. G. Marrone, M. R. Perrone, M. L. Protopapa, A. Valentini, and L. Vasanelli**, *HfO₂ films with high laser damage threshold*, *Thin Solid Films* **358**, 250-258 (2000).
- [172] **D. Milam, W. H. Lowdermilk, F. Rainer, J. E. Swain, C. K. Carniglia, and T. T. Hart**, *Influence of deposition parameters on laser-damage threshold of silica-tantala AR coatings*, *Applied Optics* **21**, 3689-3694 (1982).
- [173] **R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber, and N. Kaiser**, *A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition*, *Thin Solid Films* **410**, 86-93 (2002).
- [174] **E. Hacker, H. Lauth, J. Meyer, P. Weissbrodt, R. Wolf, G. Zscherpe, and H. Heyer**, *Structural influences on the laser damage resistance of optical oxide coatings for use at 1064 nm*, *Thin Solid Films* **192**, 27-39 (1990).
- [175] **P. F. Gu and J. F. Tang**, *Laser-induced damage resistance of thin-film polarizers prepared by ion-assisted deposition*, *Optics Letters* **19**, 81- (1994).
- [176] **P. Volto**, *Etude de l'endommagement laser dans les couches minces optiques*, Thèse, Université Aix-Marseille III, 1998.
- [177] **H. Krol**, *Etude de l'endommagement laser dans les composants optiques pour le domaine de l'Infra-Rouge*, Thèse, Université Paul Cézanne (Aix-Marseille III), 2006.
- [178] **J. Capoulade**, *Etude multi-échelle de l'initiation de l'endommagement laser en surface et dans le volume de matériaux optiques*, Thèse, Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2008.
- [179] **Entreprise Cilas**, <http://www.cilas.com/>
- [180] **A. Melninkaitis, M. Maciulevicius, T. Rakickas, D. Miksys, R. Grigonis, V. Sirutkaitis, A. Skrebutenas, R. Buzelis, R. Drazdys, and G. Abromavicius**, *Comparison of optical resistance of ion assisted deposition and standard electron beam deposition methods for high reflectance dielectric coatings*, (SPIE, 2005).
- [181] **A. Melninkaitis, T. Tolenis, L. Mazule, J. Mirauskas, V. Sirutkaitis, B. Mangote, X. Fu, M. Zerrad, L. Gallais, M. Commandré, S. Kicas, and R. Drazdys**, *Characterization of zirconia- and niobia-silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering*, *Appl. Opt.* **50**, C188-C196 (2011).
- [182] **O. Stenzel, S. Wilbrandt, M. Schürmann, N. Kaiser, H. Ehlers, M. Mende, D. Ristau, S. Bruns, M. Vergöhl, M. Stolze, M. Held, H. Niederwald, T. Koch, W. Riggers, P. Burdack, G. Mark, R. Schäfer, S. Mewes, M. Bischoff, M. Arntzen, F. Eisenkrämer, M. Lappschies, S. Jakobs, S. Koch, B. Baumgarten, and A. Tünnermann**, *Mixed oxide coatings for optics*, *Appl. Opt.* **50**, C69-C74 (2011).

- [183] **Plateforme PACA2M**, <http://www.cilas.com/traitement-optique-grande-surface-paca2m.html>
- [184] **C. Grégory, T. Didier, B. Gilles, G.-B. Catherine, S. Dragan, and L. Michel**, in *Magnetron Sputtering Deposition Machine for 2-Meter Optics*, 2010 (Optical Society of America), p. MB6.
- [185] **L. Gallais**, *Endommagement laser dans les composants optiques : métrologie, analyse statistique et photo-induite des sites initiateurs*, Thèse, Université Aix-Marseille III, 2002.
- [186] **C. Amra, D. Torricini, and P. Roche**, *Multiwavelength (0.45 -10.6 μm) angle-resolved scatterometer or how to extend the optical window*, Appl. Opt. **32**, 5462-5474 (1993).
- [187] **L. Gao, F. Lemarchand, and M. Lequime**, *Comparison of different dispersion models for single layer optical thin film index determination*, Thin Solid Films **520**, 501-509 (2011).
- [188] **M. Jupe, L. Jensen, K. Starke, D. Ristau, A. Melninkaitis, R. Grigonis, and V. Sirutkaitis**, *Quantized behavior of the LIDT in the fs-range in dielectric layers*, Laser-Induced Damage In Optical Materials: 2004 **5647**, 53-60 584 (2005).
- [189] **O. Stenzel**, *Solid State Optics*, in *The Physics of Thin Film Optical Spectra*, edited by G. Ertl, H. Lüth, and D. L. Mills (Springer Berlin Heidelberg, 2005), p. 199-228.
- [190] **E. C. Freeman and W. Paul**, *Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si*, Physical Review B **20**, 716 (1979).
- [191] **C. Rotaru, S. Nastase, and N. Tomozeiu**, *Amorphous Phase Influence on the Optical Bandgap of Polysilicon*, phys. stat. sol. **1971**, 365 (1999).
- [192] **M. Elahi and D. Souri**, *Study of optical absorption and optical band gap determination of thin amorphous $\text{TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3$ blown films*, Indian Journal of Pure & Applied Physics **44**, 473-477 (2006).
- [193] **F. E. Ghodsi and F. Z. Tepehan**, *Heat treatment effects on the optical properties of Sol-gel Ta_2O_5 thin films*, Solar Energy Materials and Solar Cells **59**, 367-375 (1999).
- [194] **X. He, J. Wu, X. Li, X. Gao, X. Gan, and L. Zhao**, *Effects of the post-annealing ambience on the microstructure and optical properties of tantalum oxide films prepared by pulsed laser deposition*, Journal of Alloys and Compounds **478**, 453-457 (2009).
- [195] **C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. B. Devine, and B. Balland**, *Tantalum pentoxide (Ta_2O_5) thin films for advanced dielectric applications*, Materials Science and Engineering: R: Reports **22**, 269-322 (1998).
- [196] **V. A. Shvets, V. S. Aliev, D. V. Gritsenko, S. S. Shaimeev, E. V. Fedosenko, S. V. Rykhlitski, V. V. Atuchin, V. A. Gritsenko, V. M. Tapilin, and H. Wong**, *Electronic structure and charge transport properties of amorphous Ta_2O_5 films*, Journal of Non-Crystalline Solids **354**, 3025-3033 (2008).
- [197] **R. Chow, S. Falabella, G. E. Loomis, F. Rainer, and C. J. Stolz**, *Reactive evaporation of low defect density hafnia*, Applied Optics **32**, 5567-5574 (1993).

- [198] **P. Andre, L. Poupinet, and G. Ravel**, *Evaporation and ion assisted deposition of HfO₂ coatings: some key points for high power applications*, Journal of Vacuum Science and Technology **18**, 2372-2377 (2000).
- [199] **D. Zhang, S. Fan, Y. Zhao, W. Gao, J. Shao, R. Fan, Y. Wang, and Z. Fan**, *High laser-induced damage threshold HfO₂ films prepared by ion-assisted electron beam evaporation*, Applied Surface Science **243**, 232-237 (2005).
- [200] **C. J. Stolz, M. D. Thomas, and A. J. Griffin**, in *BDS thin film damage competition*, Boulder, CO, USA, 2008 (SPIE), p. 71320C-7.
- [201] **J. B. Oliver, S. Papemov, A. W. Schmid, and J. C. Lambropoulos**, *Optimization of Laser-Damage Resistance of Evaporated Hafnia Films at 351 nm*, (Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Bellingham, WA, ETATS-UNIS, 2008).
- [202] **H. Krol, L. Gallais, M. Commandre, C. Grezes-Besset, D. Torricini, and G. Lagier**, *Influence of polishing and cleaning on the laser-induced damage threshold of substrates and coatings at 1064 nm*, Optical Engineering **46**, 023402-5 (2007).
- [203] **L. Yuan, Y. Zhao, G. Shang, C. Wang, H. He, J. Shao, and Z. Fan**, *Comparison of femtosecond and nanosecond laser-induced damage in HfO₂ single-layer film and HfO₂-SiO₂ high reflector*, Journal of the Optical Society of America B **24**, 538 - 543 (2007).
- [204] **D. Ristau and J. Ebert**, *Development of a thermographic laser calorimeter*, Applied Optics **25**, 4571 (1986).
- [205] **J. C. Lambropoulos, M. R. Jolly, C. A. Amsden, S. E. Gilman, M. J. Sinicropi, D. Diakomihalis, and S. D. Jacobs**, *Thermal conductivity of dielectric thin films*, Journal of Applied Physics **66**, 4230-4242 (1989).
- [206] **S. M. Lee, D. G. Cahill, and T. H. Allen**, *Thermal conductivity of sputtered oxide films*, Physical Review B **52**, 253 (1995).
- [207] **E. W. Van Stryland, M. J. Soileau, A. L. Smirl, and W. E. William**, *Pulse-width and focal-volume dependence of laser-induced breakdown*, Phys. Rev. B **23**, 2144-2149 (1981).
- [208] **B. Rethfeld**, *Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics*, Phys. Rev. B **73**, 035101 (2006).
- [209] **R. Thielsch, A. Gatto, and N. Kaiser**, *Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region*, applied optics **41**, 3211-3217 (2002).
- [210] **L. Gallais, J. r. m. Capoulade, J.-Y. Natoli, and M. Commandré**, *Investigation of nanodefekt properties in optical coatings by coupling measured and simulated laser damage statistics*, Journal of Applied Physics **104**, 053120-053120 (2008).
- [211] **B. J. Pond, J. I. DeBar, C. K. Carniglia, and T. Raj**, *Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films*, Appl. Opt. **28**, 2800-2805 (1989).
- [212] **C.-C. Lee, C.-J. Tang, and J.-Y. Wu**, *Rugate filter made with composite thin films by ion-beam sputtering*, Appl. Opt. **45**, 1333-1337 (2006).

- [213] **M. Jupé, M. Lappschies, L. Jensen, K. Starke, and D. Ristau**, *Improvement in laser irradiation resistance of fs- dielectric optics using silica mixtures*, (SPIE, 2006).
- [214] **D. M. Sanders, E. N. Farabaugh, W. S. Hurst, and W. K. Haller**, *Summary Abstract: An advanced multi-chamber system for preparation of amorphous thin films by coevaporation and their subsequent characterization by AES, ESCA, SIMS and ISS methods*, (AVS, 1981).
- [215] **H. Sankur, W. J. Gunning, and J. F. DeNatale**, *Intrinsic stress and structural properties of mixed composition thin films*, Appl. Opt. **27**, 1564-1567 (1988).
- [216] **W. J. Gunning, R. L. Hall, F. J. Woodberry, W. H. Southwell, and N. S. Gluck**, *Codeposition of continuous composition rugate filters*, Appl. Opt. **28**, 2945-2948 (1989).
- [217] **N. K. Sahoo and A. P. Shapiro**, *Process-Parameter-Dependent Optical and Structural Properties of ZrO₂ MgO Mixed-Composite Films Evaporated from the Solid Solution*, Appl. Opt. **37**, 698-718 (1998).
- [218] **L. Stéphane, S. Hieronim, E. K.-S. Jolanta, M. Ludvik, and C. G. Subhash**, *Microstructure of plasma-deposited SiO₂/TiO₂ optical films*, (AVS, 2004).
- [219] **M. Yoshida and P. N. Prasad**, *Sol-Gel-Processed SiO₂/TiO₂/Poly(vinylpyrrolidone) Composite Materials for Optical Waveguides*, Chemistry of Materials **8**, 235-241 (1996).
- [220] **S. Chao, W.-H. Wang, M.-Y. Hsu, and L.-C. Wang**, *Characteristics of ion-beam-sputtered high-refractive-index TiO₂-SiO₂ mixed films*, J. Opt. Soc. Am. A **16**, 1477-1483 (1999).
- [221] **M. Cevro**, *Ion-beam sputtering of (Ta₂O₅)_x- (SiO₂)_{1-x} composite thin films*, Thin Solid Films **258**, 91-103 (1995).
- [222] **S. Chao, W.-H. Wang, and C.-C. Lee**, *Low-Loss Dielectric Mirror with Ion-Beam-Sputtered TiO₂-SiO₂ Mixed Films*, Appl. Opt. **40**, 2177-2182 (2001).
- [223] **M. Lappschies, B. Görtz, and D. Ristau**, *Application of optical broadband monitoring to quasi-rugate filters by ion-beam sputtering*, Appl. Opt. **45**, 1502-1506 (2006).
- [224] **E. P. Donovan, D. Van Vechten, A. D. F. Kahn, C. A. Carosella, and G. K. Hubler**, *Near infrared rugate filter fabrication by ion beam assisted deposition of Si(1-x)N_x films*, Appl. Opt. **28**, 2940-2944 (1989).
- [225] **H. Bartzsch, S. Lange, P. Frach, and K. Goedicke**, *Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology **180-181**, 616-620 (2004).
- [226] **J. Manuel**, *Propagation linéaire et non linéaire d'une impulsion femtoseconde*, Ecole des Houches 2009 - Impulsions femtosecondes, des concepts fondamentaux aux applications
- [227] **J. Kasparian and J.-P. Wolf**, *Physics and applications of atmospheric nonlinear optics and filamentation*, Opt. Express **16**, 466-493 (2008).
- [228] **L. d. Vore, K. Gleason, R. D. Kirvel, and D. Sprouse**, *Multilayer Dielectric Gratings : Increasing the Power of Light*, Science & Technology Review **W-7405-Eng-48**, 25-33 (1995).

- [229] **L. Yuan, Y. Zhao, C. Wang, H. He, Z. Fan, and J. Shao**, *Effect of SiO₂ protective layer on the femtosecond laser-induced damage of HfO₂/SiO₂ multilayer high-reflective coatings*, Applied Surface Science **253**, 3450-3454 (2007).
- [230] **M. Guillermin**, *Etude du panache d'ablation laser femtoseconde, contrôle et optimisation des procédés*, Thèse, Université Jean Monnet, 2009.
- [231] **O. Go, T. Yuto, N. N. Nikolay, T. Mitsuhiro, and O. Minoru**, *Direct observation of surface plasmon far field for regular surface ripple formation by femtosecond laser pulse irradiation of gold nanostructures on silicon substrates*, (AIP, 2011).
- [232] **F. Garrelie, J. P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, and O. Parriaux**, *Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples*, Opt. Express **19**, 9035-9043 (2011).
- [233] **N. R. Isenor**, *CO₂ laser-produced ripple patterns on Ni_xP_{1-x} surfaces*, (AIP, 1977).

Annexe A. Analyse de Fourier des impulsions femtoseconde et systèmes CPA

L'objectif de cette annexe est de présenter de manière non exhaustive le principe de la dispersion en fréquence subie par une impulsion femtoseconde lors de la traversée d'un milieu dispersif. En considérant une propagation suivant l'axe z , la solution de l'équation de propagation pour un paquet d'ondes s'écrit [226]:

$$E_F(z, t) = A(z, t - k'_0 z) \exp[i(k_0 z - \omega t)] \quad \text{Eq. 82}$$

Avec

$$A(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A_0(\omega) \exp\left[i\left(-\omega t + \frac{1}{2} k''_0 z \omega^2\right)\right] d\omega \quad \text{Eq. 83}$$

Le champ obtenu est le produit d'une onde plane de fréquence ω_0 et d'une fonction enveloppe. $A_0(\omega)$ est l'amplitude complexe du champ dans l'espace des fréquences. k_0 , k'_0 et k''_0 correspondent au développement limité de second ordre du vecteur d'onde $k(\omega)$ autour de la fréquence centrale ω_0 telle que :

$$\begin{aligned} k(\omega) &\approx k(\omega_0) + (\omega - \omega_0) \left(\frac{\partial k}{\partial \omega} \right)_{\omega_0} + \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)^2 \left(\frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} \right)_{\omega_0} \\ &= k_0 + (\omega - \omega_0) k'_0 + \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)^2 k''_0 \end{aligned} \quad \text{Eq. 84}$$

Un tel développement est obtenu en considérant l'enveloppe comme lentement variable. Considérons le cas simplifié où k''_0 est nulle. Cela revient simplement à $A(z, t) = A_0(t)$. L'expression devient alors :

$$E_F(z, t) = A_0(t - k'_0 z) \exp[i(k_0 z - \omega t)] \quad \text{Eq. 85}$$

Les deux termes de ce produit vont alors se propager avec des vitesses différentes. La porteuse se déplace avec une vitesse v_φ appelée vitesse de phase. L'enveloppe se déplace quant à elle à une vitesse v_g appelée vitesse de groupe (VDG ou GVD en anglais). Elles sont définies par :

$$v_\varphi = \frac{\omega_0}{k_0} = \frac{c}{n(\omega_0)} \quad \text{Eq. 86}$$

$$v_g = \frac{1}{k'_0} = \left(\frac{d\omega}{dk} \right)_{\omega_0} = v_\varphi / \left(1 + \frac{\omega}{n(\omega)} \frac{dn(\omega)}{d\omega} \right)$$

Chaque composante spectrale va se déplacer avec une vitesse v_φ tandis que le point où les composantes spectrales sont en phase se déplace à la vitesse v_g , le tout se propageant sans déformation. En réalité il s'agit d'un cas idéal qui ne se produit jamais pour un matériau réel dont l'indice dépend de la longueur d'onde. Cette dépendance est traduite par un k_0'' non nul qui peut être défini tel que:

$$k_0'' = \frac{d^2 k}{d\omega^2} = \frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{v_g(\omega)} \right) = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \quad \text{Eq. 87}$$

La phase spectrale ainsi que le retard de groupe acquis par chaque composante spectrale vont dépendre de k_0'' et sont définis tels que :

$$\varphi(z, \omega) = \varphi_0(\omega) + k_0 z + (\omega - \omega_0) k'_0 z + \frac{1}{2} (\omega - \omega_0)^2 k_0'' z \quad \text{Eq. 88}$$

$$\tau(\omega) = \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} = \frac{\partial \varphi_0}{\partial \omega} + k'_0 z + (\omega - \omega_0) k_0'' z \quad \text{Eq. 89}$$

Compte tenu de ces équations, l'impulsion va acquérir un glissement de fréquence linéaire GFL (ou chirp, mot anglais désignant le gazouillis d'un oiseau), proportionnel à la distance parcourue. Ce phénomène est connu sous le nom de *dispersion de vitesse de groupe*.

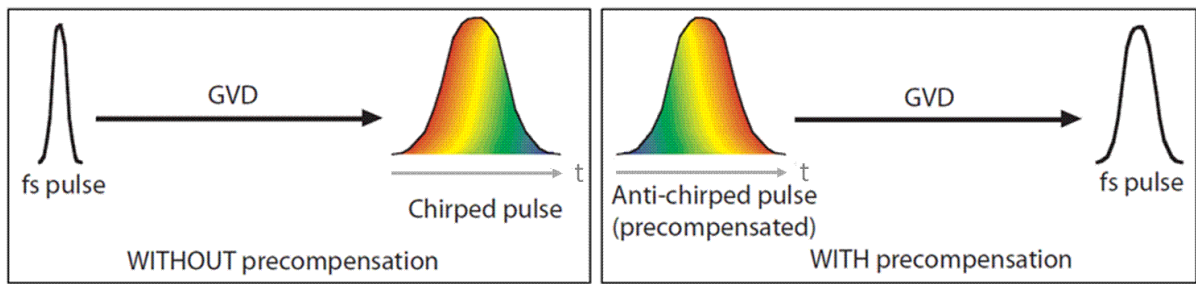


Figure V-18: Représentation de l'effet de la dispersion de vitesse de groupe pour une impulsion femtoseconde classique et précompensée. [227]

Lors de la propagation les composantes spectrales possédant une grande vitesse de groupe vont prendre de l'avance sur les composantes spectrales de plus faible vitesse. La conséquence de ceci est un allongement de la durée de l'impulsion lors de sa propagation. Il est donc primordial de compenser cette dispersion lorsque la durée d'impulsion devient très courte. La **Figure V-18** en donne un exemple. Sans compensation l'impulsion acquiert un GFL positif (dispersion normale), le rouge se propageant plus vite que le bleu. La précompensation (dispersion anormale, GFL négatif obtenu à l'aide de prismes, de réseaux, ou par dispersion angulaire) permet d'annuler l'effet de dispersion en une zone donnée.

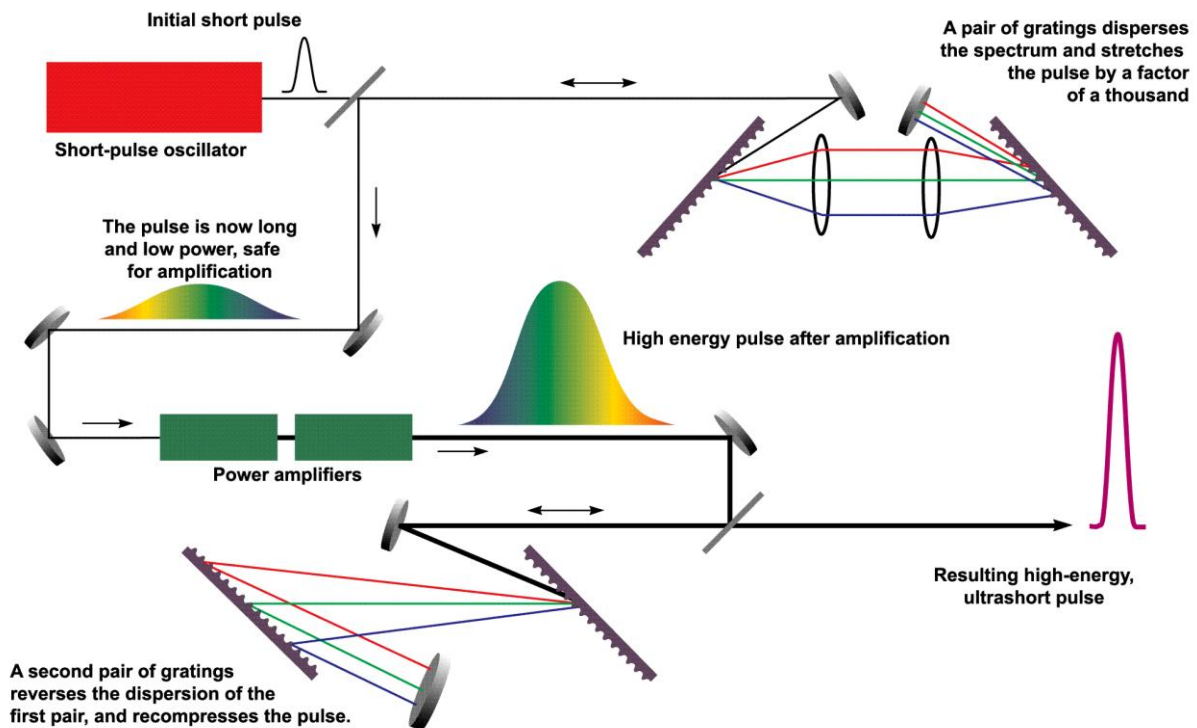


Figure V-19: Représentation schématique d'un système CPA.[228]

Ce phénomène ne présente pas que des désavantages. En effet celui-ci est couramment employé dans les systèmes CPA (Chirped Pulse Amplification) afin d'obtenir des impulsions d'énergie supérieure au pétawatt sans entraîner la rupture des composants optiques par effet non linéaire.[228]

Comme le montre la Figure **V-19** l'impulsion issue de l'oscillateur est étirée, amplifiée puis recomprimée afin d'obtenir une impulsion ultracourte et de forte énergie.

Annexe B. Mesure ultra-résolue de l'énergie par caméra CCD

Nous détaillons ici une méthode originale développée pendant la thèse pour la mesure de l'énergie laser. Si l'on considère un matériau dont le seuil est parfaitement déterministe, et que l'on mesure la probabilité d'endommagement en fonction de la fluence, la transition d'une probabilité nulle à une probabilité de 100 % est supposée parfaitement verticale. Cependant il s'agit d'un cas idéal qui ne correspond pas à aux observations. En effet si ΔF est l'erreur admise sur la mesure de la fluence, la plus grande pente de transition mesurable s_{max} peut être définie telle que :

$$s_{\max} = \frac{1}{2\Delta F} \quad \text{Eq. 90}$$

La pente théorique est sensée être infinie. A la vue de cette équation on comprend aisément l'intérêt qui réside dans la réduction drastique de ΔF . Pour cette raison un bras de détection dédié à la mesure ultra-précise de la fluence a été ajouté au banc d'endommagement (cf. figure ci-dessous).

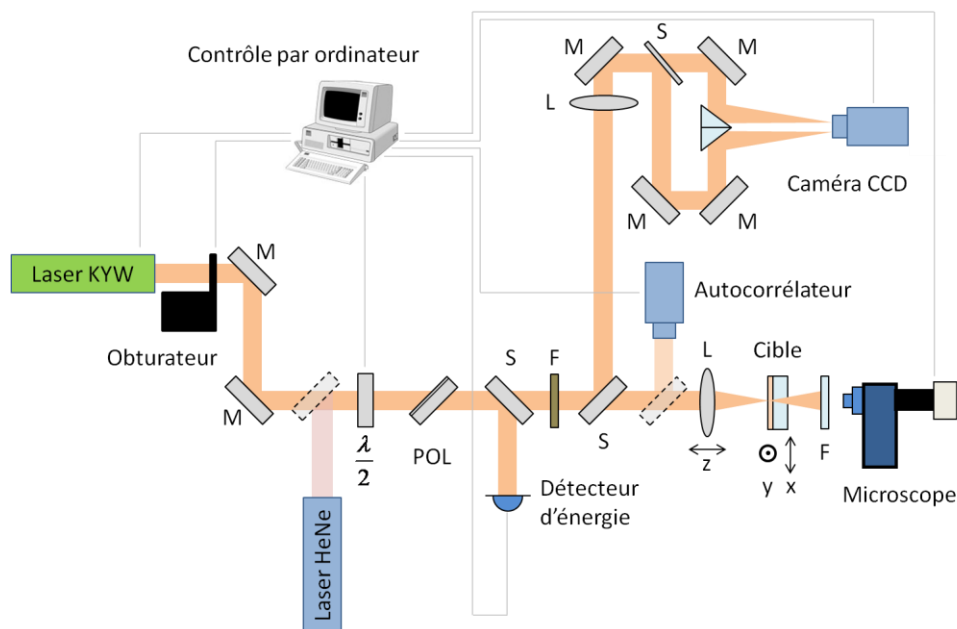


Figure V-20 : Banc d'endommagement laser incorporant une mesure de l'énergie par caméra CCD.

La mesure de la fluence incidente doit être synchronisée avec le test d'endommagement, une lame de prélèvement a donc été insérée dans le passage du faisceau afin de réaliser cette mesure en temps

réel. La majeure partie de l'énergie (95%) est dédiée au test d'endommagement tandis que l'autre partie (environ 5%) est destinée à la mesure ultraprécise de l'énergie via une caméra CCD refroidie. Celle-ci offre une grande dynamique de mesure et présente par nature un niveau de bruit extrêmement faible. Il est nécessaire pour obtenir une mesure ultra précise de l'énergie d'établir l'erreur exacte introduite par l'utilisation de la caméra.

Les bruits résiduels qui peuvent affecter la mesure par caméra CCD sont les bruits électroniques (bruit de lecture et bruit de digitalisation, intrinsèques au capteur), le bruit de photon (proportionnel à la racine carrée de la mesure du signal) et les bruits optiques (dus à la présence de sources de lumière parasite). La présence du bruit optique peut être éliminée en réalisant une image en absence de signal (image de noir) avant et après tir tout en conservant la même configuration de mesure. Une moyenne est alors calculée à partir de ces deux images puis retranchée à l'image correspondant au tir laser. Le bruit de photon et le bruit électronique ne peuvent éliminés, il est donc nécessaire de quantifier leur influence sur la mesure. Dans ce but nous comparons simultanément deux spots laser issus de la même impulsion.

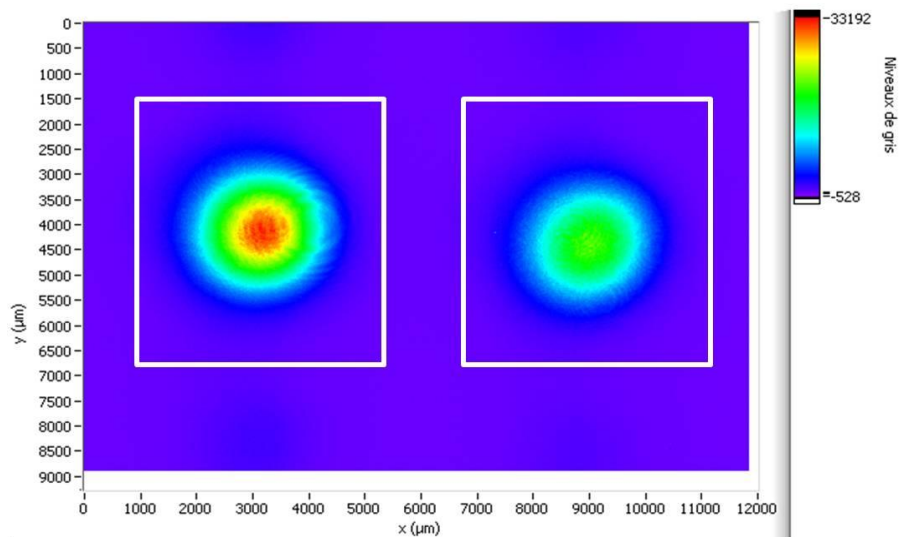


Figure V-21 : Visualisation des deux spots sur la caméra CCD, les rectangles blancs représentent la zone de calcul de l'intégrale.

Cette comparaison est rendue possible grâce l'utilisation de la caméra CCD, capteur spatialement résolu. Le faisceau prélevé est scindé en deux sous faisceau de même propriétés à l'aide d'une lame séparatrice et de quelques miroirs. Les deux faisceaux sont ensuite envoyés sur la caméra CCD via une paire de prismes comportant un traitement réfléchissant. Un exemple d'images observées par la caméra CCD est reporté en Figure V-21.

A partir de l'image de chaque spot laser, il est possible d'extraire l'intégrale du signal, correspondant à la somme des valeurs des pixels. C'est cette variable qui sera utilisée pour calculer l'énergie, via un facteur de calibration. L'intégrale de chaque spot doit être obtenue sans être perturbée par la présence du second spot. Le calcul est donc effectué sur une zone restreinte (cf. Figure V-21).

Afin de déterminer la zone appropriée, une aire de départ, centrée sur le pixel possédant la plus grande valeur, est fixée et l'intégrale est alors calculée pour cette aire.

Par la suite la taille de l'aire est augmentée progressivement jusqu'à ce que l'intégrale atteigne un plateau (cf. Figure V-22) obtenu lorsque la contribution des pixels additionnels devient nulle. Le signal enregistré pour chaque spot est ensuite intégré suivant l'aire ainsi définie. La valeur obtenue est ainsi stockée chaque fois qu'un tir laser est effectué.

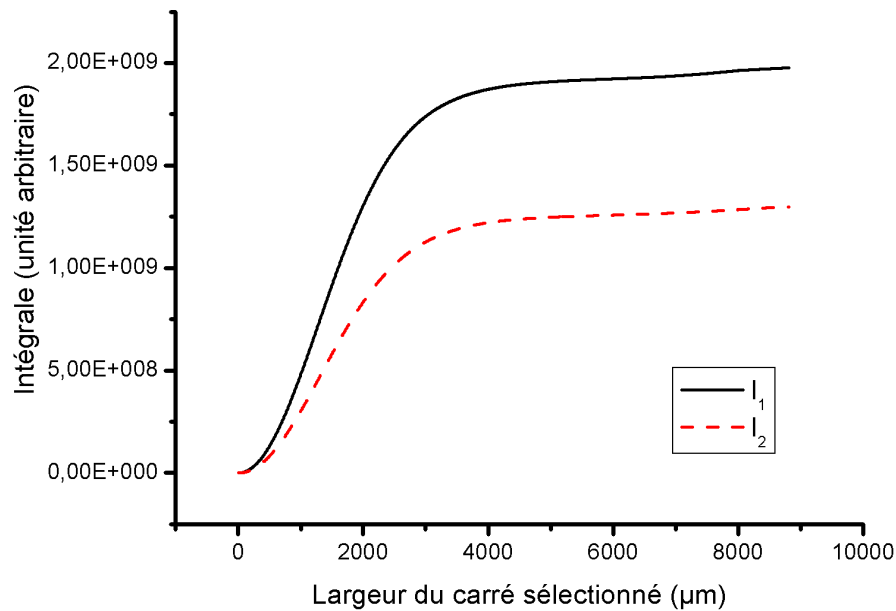


Figure V-22 : Evolution de l'intégrale avec la taille de la zone sélectionnée.

Un exemple d'évolution temporelle des intégrales normalisées I_1 et I_2 correspondant à chacun des deux spots est reporté en Figure V-23 pour une durée d'impulsions de 518fs et un temps d'intégration de 35μs.

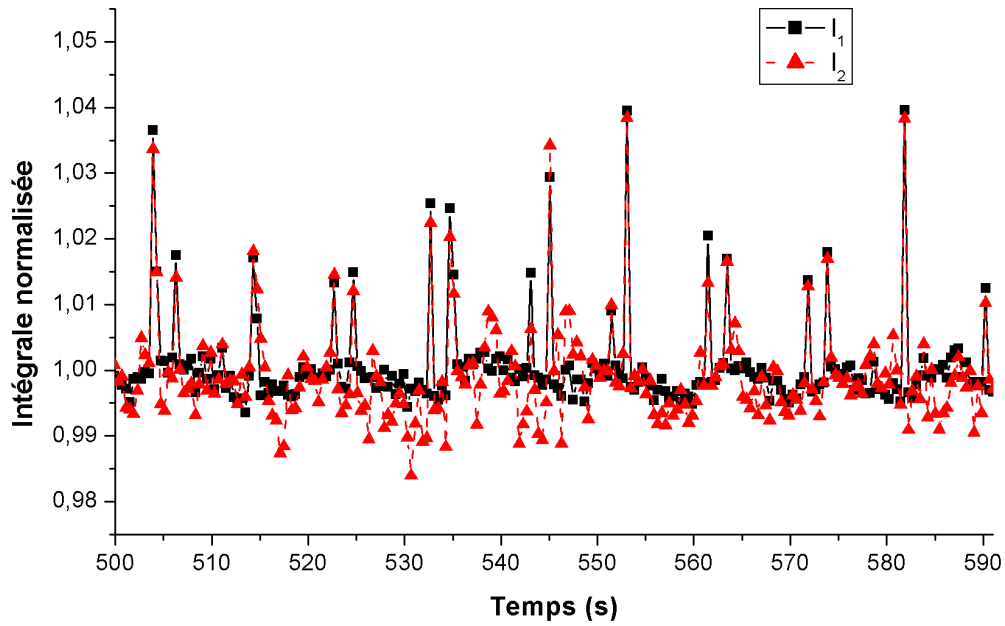


Figure V-23 : Evolution temporelle des intégrales I_1 et I_2 en fonction du temps.

On constate que les fluctuations des deux signaux sont hautement corrélées puisqu'elles sont la conséquence des fluctuations temporelles du faisceau laser. Le point clé de ce dispositif est d'offrir la possibilité de considérer l'évolution du ratio I_1/I_2 . Celui-ci s'avère capital car il est exempt des fluctuations du laser (les deux spots étant issus de la même impulsion), les fluctuations de ce rapport sont donc dues uniquement aux bruits du système de détection. En d'autres mots l'écart type extrait de l'évolution temporelle de ce rapport peut être considéré comme représentatif de la précision sur la mesure d'une intégrale ΔI . Ceci permet alors de déduire l'erreur sur la fluence ΔF en utilisant la relation suivante :

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta E_T}{E_T} + \frac{\Delta A_{eff}}{A_{eff}} \quad \text{Eq. 91}$$

$$\Delta E_T = \alpha \cdot \Delta I \quad \text{Eq. 92}$$

A_{eff} représente l'aire effective définie au Chapitre III , E_T représente l'énergie totale qui découle de la valeur de l'intégrale I via un facteur de calibration α .

Dès lors une seule intégrale suffit, la précision du moyen de mesure étant connue, indépendamment des fluctuations du laser.

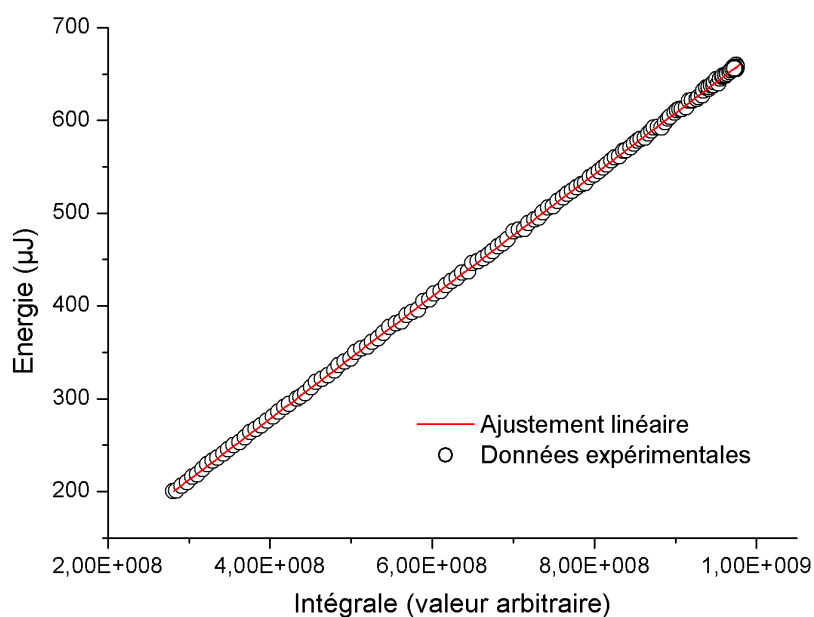


Figure V-24 : Evolution de l'énergie mesurée en fonction de l'intégrale.

La calibration de l'intégrale enregistrée via la caméra CCD est réalisée en insérant simplement un capteur pyroélectrique derrière la lentille de focalisation. Le résultat de cette calibration, représenté en Figure V-24, démontre un comportement parfaitement linéaire.

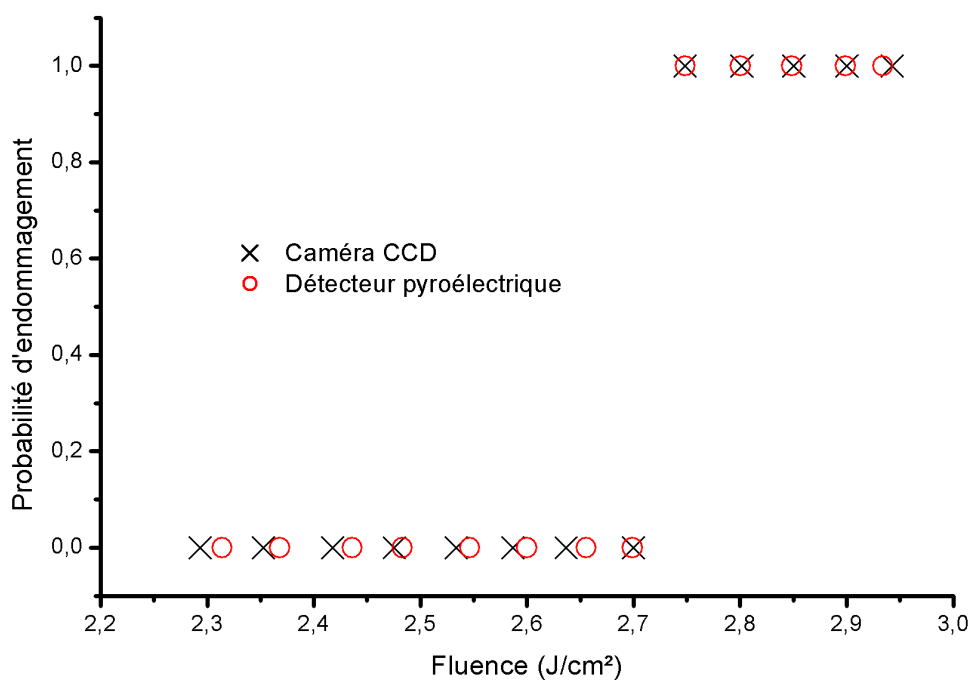


Figure V-25 : Probabilité d'endommagement d'une monocouche HfO_2 en fonction de la fluence pour deux méthodes de mesure de la fluence.

Une courbe d'endommagement a été réalisée pour une monocouche HfO_2 via cette méthode de mesure et est comparée aux résultats obtenus via la méthode reposant sur l'utilisation du détecteur

pyroélectrique (cf. Figure V-25). La procédure développée est validée par la bonne superposition des données.

Via cette méthode une précision relative de $\pm 0,4\%$ a été obtenue pour l'énergie totale. La précision relative sur la fluence atteint quand à elle 1,3%, l'erreur relative sur l'aire effective étant de 0,9%. Ce résultat s'avère donc très intéressant comparé aux autres méthodes de mesure d'énergie. En effet l'erreur relative sur la détermination de la fluence est habituellement comprise dans la gamme 5-10 %. [168, 229] Cette méthode est cependant limitée en raison des fluctuations introduites par la mesure de l'aire effective, justifiant le développement d'une méthode directe de détermination de la fluence, présentée au Chapitre III D.

Annexe C. Modèles de dispersion

L'objectif de cette annexe est de présenter différents modèles de dispersion intégrant la largeur de bande interdite comme variable d'ajustement. Pour plus de détails j'invite le lecteur à se reporter à l'article de G. Lihong et al. dont est issue cette description[187].

A. Relation de Kramers-Kronig

La relation de Kramers-Kronig, qui dérive du principe de causalité, révèle la relation fondamentale entre l'indice de réfraction $n(E)$ et le coefficient d'extinction $k(E)$, qui correspondent aux parties réelles et imaginaires de l'indice complexe $N(E)$, respectivement, ou entre la partie réelle, $\varepsilon_1(E)$, et la partie imaginaire, $\varepsilon_2(E)$ de la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(E)$ comme une fonction de l'énergie du photon E . Nous rappelons que la permittivité diélectrique et l'indice sont liés par $\varepsilon(E) = N(E)^2$. Ainsi, si $k(E)$ ou $\varepsilon_2(E)$ est connu, $n(E)$ ou $\varepsilon_1(E)$ peut être obtenus en utilisant l'intégrale de Kramers-Kronig :

$$n(E) = n_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\xi k(\xi)}{\xi^2 - E^2} \cdot d\xi \quad \text{Eq. 93}$$

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_{1\infty} + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} \cdot d\xi \quad \text{Eq. 94}$$

Où n_∞ ($n_\infty > 1$) et $\varepsilon_{1\infty}$ sont respectivement égales à n et ε_1 à hautes fréquences. P dénote la valeur de l'intégrale suivant le principe de Cauchy.

Les relations de Kramers-Kronig reposent sur des principes physiques, et possèdent par conséquent une réelle signification physique, ils requièrent que les fonctions $k(E)$ et $\varepsilon_2(E)$ soit connues pour une énergie de photon allant de 0 à l'infini.

B. Le modèle de Forouhi-Bloomer (FBM)

Le modèle de Forouhi-Bloomer est un des modèles de dispersion dérivés de l'intégrale de Kramers-Kronig et a tout d'abord été appliqué aux semiconducteurs amorphes et aux matériaux diélectriques. L'expression de $k_{FB}(E)$ est déduite du modèle à un électron qui repose sur un temps de vie fini de l'état excité de l'électron. L'indice $n_{FB}(E)$ est alors obtenu de $k_{FB}(E)$ par l'intégrale de Kramers-Kronig. Par conséquent, tous les paramètres inclus dans le FBM ont une signification physique. Le FBM montre d'excellentes performances avec certains cristaux et semiconducteurs amorphes, mais aussi avec les couches minces diélectriques pour des énergies allant de la zone de

faible absorption jusqu'à une énergie pour laquelle aucune structure n'est observable. Les expressions sont:

$$n_{FB}(E) = n_{\infty} + \sum_{i=1}^q \frac{B_{0i}E + C_{0i}}{E^2 - B_iE + C_i} \quad \text{Eq. 95}$$

$$k_{FB}(E) = \left(\sum_{i=1}^q \frac{A_i}{E^2 - B_iE + C_i} \right) (E - E_{FB})^2 \quad \text{Eq. 96}$$

Où

$$B_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left(-\frac{B_i^2}{2} + E_{FB}B_i - E_{FB}^2 + C_i \right) \quad \text{Eq. 97}$$

$$C_{0i} = \frac{A_i}{Q_i} \left((E_{FB}^2 + C_i) \frac{B_i}{2} - 2E_{FB}C_i \right) \quad \text{Eq. 98}$$

$$Q_i = \frac{1}{2} (4C_i - B_i^2)^{1/2} \quad \text{Eq. 99}$$

n_{∞} ($n_{\infty} > 1$) est l'indice de réfraction à hautes fréquences. E_{FB} correspond à la largeur de bande interdite optique de Forouhi-Bloomer, q est la borne supérieure de la somme portant sur les termes de FBM, et A_i , B_i et C_i sont des constantes. Par conséquent, le nombre de paramètres qui doivent être déterminés est $p = 3(n_{\infty}, E_{FB}, d) + 3q(A_i, B_i, C_i)$.

De plus

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 100}$$

Nous pouvons substituer E par λ et donc obtenir n_{FB} et k_{FB} comme une fonction de la longueur d'onde.

C. Le modèle de Drude modifié (MDM)

Le modèle de Drude a été reporté par Paul Drude en 1900 pour expliquer les propriétés de transport des électrons dans les matériaux, et plus spécifiquement des métaux. Il fonctionne bien lorsque les électrons libres jouent un rôle significatif dans les propriétés optiques. Des études ont montré que le modèle de Drude fonctionne correctement pour l'ITO (Indium tin oxide). Le modèle classique de Drude est donné par :

$$\varepsilon_D(E) = -\frac{E_D^2}{E^2 + iE_\gamma E} \quad \text{Eq. 101}$$

Où E_D est l'énergie de Drude et E_γ est l'énergie de relaxation considérée comme une constante indépendante de l'énergie.

Pour le MDM, E_γ est remplacé par un paramètre, qui dépend de l'énergie du photon si l'énergie de celui-ci est plus grande que l'énergie du plasma ($\frac{E_D}{\sqrt{\varepsilon_\infty}}$):

$$\begin{aligned} E_\gamma(E) &= E_{\gamma_0} \left(\frac{E_D}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} \right)^{-s} E^s, \left(E > \frac{E_D}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} \right) \\ &= E_{\gamma_0}, \left(E \leq \frac{E_D}{\sqrt{\varepsilon_\infty}} \right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 102}$$

Où ε_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence, et s dépend du mécanisme de diffusion.

Les paramètres nécessaires à l'ingénierie inverse sur une couche unique sont E_D et E_γ pour le modèle de Drude, et ε_∞ , E_D , E_{γ_0} et s pour le MDM.

Pour combiner le FBM et le MDM (noté FBM+MDM), nous écrivons:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_{FB}(E) + \varepsilon_D(E) \quad \text{Eq. 103}$$

La conséquence de ceci est que $n(E)$ et $k(E)$ sont facilement déductibles et peuvent être exprimés par $p = 6 (n_\infty, E_{FB}, E_D, E_{\gamma_0}, s, d) + 3q (A_i, B_i, C_i)$ paramètres libres.

D. Le modèle de Tauc-Lorentz (TL)

Le modèle de Tauc-Lorentz, qui a été proposé pour la première fois par Jellison et Modine en 1996, a été largement utilisé pour de nombreux matériaux amorphes. Il dérive de la densité d'états joints de Tauc et de la forme standard de Lorentz de la partie imaginaire de la fonction diélectrique pour une collection d'oscillateurs. $\varepsilon_2(E)$ est donné par:

$$\begin{aligned}\varepsilon_2(E) &= \frac{AE_0C(E - E_{TL})^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2} \frac{1}{E}, E > E_{TL} \\ &= 0, E \leq E_{TL}\end{aligned}\quad \begin{array}{l} \text{Eq.} \\ 104 \end{array}$$

où E_{TL} est le band gap, E_0 est l'énergie du pic de transition, C est le paramètre d'élargissement et A un facteur qui représente les éléments de la matrice de transition optique.

La partie réelle de la fonction diélectrique complexe peut être retrouvée à partir de la relation de Kramers-Kronig tel que:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(E) &= \varepsilon_\infty - AE_0C \frac{E^2 + E_{TL}^2}{\pi\zeta_4E} \ln \frac{|E_{TL} - E|}{E_{TL} + E} + \frac{2AE_0CE_{TL}}{\pi\zeta_4} \ln \frac{|E_{TL} - E|(E_{TL} + E)}{\sqrt{(E_0^2 - E_{TL}^2)^2 + C^2E_{TL}^2}} + \frac{ACa_L}{2\pi\zeta_4\alpha E_0} \ln \frac{E_0^2 + E_{TL}^2 + \alpha E_{TL}}{E_0^2 + E_{TL}^2 - \alpha E_{TL}} \\ &\quad - \frac{A\alpha_A}{\pi\zeta_4E_0} \left[\pi - \arctan \frac{2E_{TL} + \alpha}{C} - \arctan \frac{2E_{TL} - \alpha}{C} \right] + 4AE_0E_{TL} \frac{E^2 - \gamma^2}{\pi\zeta_4\alpha} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan \frac{2(E_{TL}^2 - \gamma^2)}{\alpha C} \right]\end{aligned}\quad \begin{array}{l} \text{Eq.} \\ 105 \end{array}$$

où

$$a_L = (E_{TL}^2 - E_0^2)E^2 + E_{TL}^2C^2 - E_0^2(E_0^2 + 3E_{TL}^2) \quad \begin{array}{l} \text{Eq.} \\ 106 \end{array}$$

$$a_A = (E^2 - E_0^2)(E_0^2 + E_{TL}^2) + E_{TL}^2C^2 \quad \begin{array}{l} \text{Eq.} \\ 107 \end{array}$$

$$\gamma = \left(E_0^2 - \frac{C^2}{2} \right)^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{Eq.} \\ 108 \end{array}$$

$$\alpha = (4E_0^2 - C^2)^{1/2} \quad \begin{array}{l} \text{Eq.} \\ 109 \end{array}$$

$$\zeta_4 = (E^2 - E_0^2)^2 + C^2E^2 \quad \begin{array}{l} \text{Eq.} \\ 110 \end{array}$$

L'indice de réfraction $n(E)$ et le coefficient d'extinction $k(E)$ peuvent ensuite être obtenus.

Annexe D. Dispositifs expérimentaux

Cette annexe a pour vocation de décrire les différents dispositifs expérimentaux que nous avons développés afin d'étudier la tenue au flux des couches minces optiques.

A. Banc de test nanoseconde (IF)

La configuration utilisée pour les mesures de LIDT est décrite dans la Figure V-26. La source laser est un laser ND: YAG monomode longitudinal (Quantel GJ 980) avec une durée d'impulsion de 11 ns (durée d'impulsion efficace telle que définie par la norme ISO) et un taux de répétition de 10 Hz. Des impulsions uniques sont obtenus à l'aide d'un obturateur mécanique afin d'irradier l'échantillon dans le mode 1-sur-1. L'énergie du faisceau est contrôlée par un atténuateur variable ($\lambda/2$ et polariseur). Le faisceau laser est polarisé linéairement et envoyé sur l'échantillon en incidence normale. Il est focalisé sur la face avant de l'échantillon, tel que décrit à la Figure V-26, avec une lentille plan-convexe. La taille du spot a été mesurée dans le plan de l'échantillon avec une caméra CCD et un système de grossissement. Le diamètre du spot est $44\text{ }\mu\text{m}$ à $1/e$. Une image du faisceau dans le plan focale ainsi qu'une trace du profil temporel à l'oscilloscope sont donnés dans la Figure V-30. Pour chaque tir, l'énergie est mesurée avec un détecteur pyroélectrique et enregistrée, afin de calculer la fluence. L'étalonnage est réalisé avant chaque test avec un calorimètre situé après la focale. Les dommages sont détectés en temps réel à l'aide d'un objectif à longue distance de travail et d'une caméra CCD. Un logiciel d'analyse d'images est utilisé pour détecter toute modification pouvant survenir sur l'échantillon.

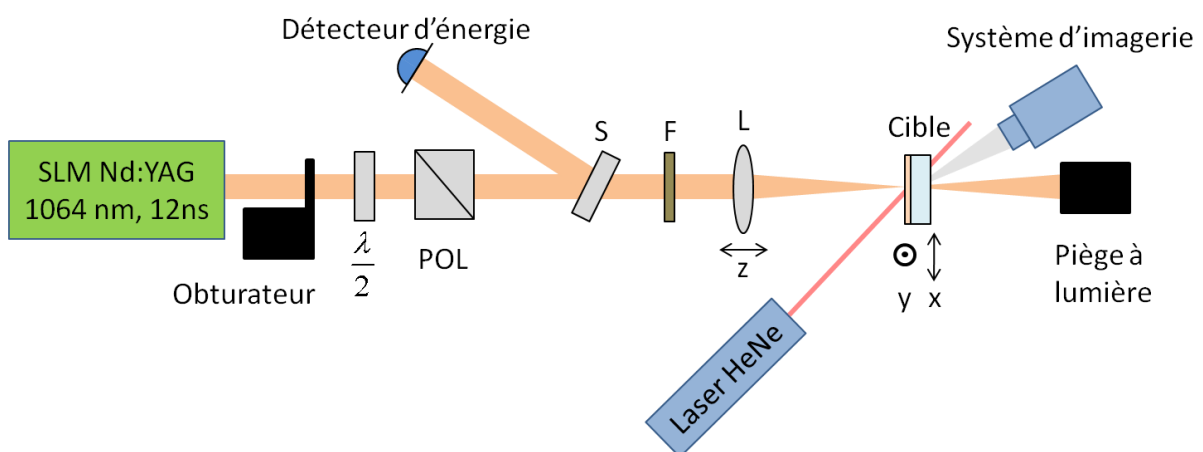


Figure V-26 : Banc d'endommagement laser délivrant des impulsions de 12ns.

B. Banc de test picoseconde (VULRC)

Pour les mesures à 24 ps, un oscillateur à modes bloqués ND: YAG pompé par lampe flash et un système amplificateur régénératif (Figure V-27), générant des impulsions à une longueur d'onde de 1064 nm (Ekspla PL 2143), ont été utilisés. La durée d'impulsion a été mesurée via un autocorrélateur et le profil de l'impulsion est donné dans la Figure V-30. Le taux de répétition est de 10 Hz et des impulsions uniques sont obtenues par l'utilisation d'un obturateur mécanique. La mesure d'énergie est réalisée à l'aide d'une photodiode qui enregistre le signal pour chaque tir sur l'échantillon, et dont l'étalonnage est effectué à l'aide d'un calorimètre. Un système de détection en ligne, basé sur la mesure des variations de diffusion, est utilisé pour surveiller l'apparition de dommages lors des essais. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon avec une lentille plan convexe (longueur focale = 200 mm). La mesure du profil spatial du faisceau a été réalisée au niveau du plan de l'échantillon avec une caméra CCD. Le diamètre du faisceau est 60 μm à $1/e$ (Figure V-30).

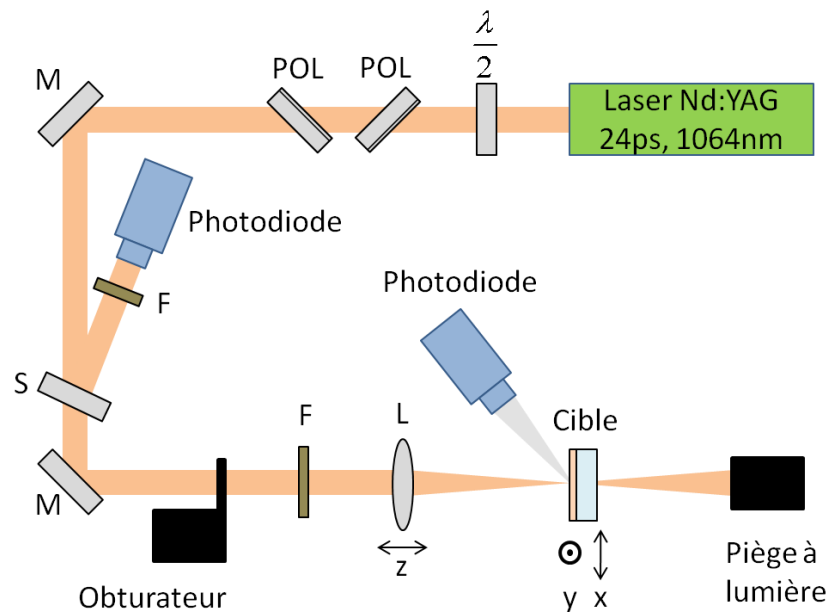


Figure V-27 : Banc d'endommagement laser délivrant des impulsions de 24ps.

C. Banc de test subpicoseconde (VULRC)

La source laser (Figure V-28) pour les tests menés à 305 et 670 fs consiste en une combinaison d'un oscillateur à modes bloqués par effet lentille de Kerr, pompé par diode, et d'un système amplificateur régénératif utilisant comme milieu un cristal de Yb:KGW (Light Conversion Pharos). Il fonctionne à une longueur d'onde de 1030 nm pour une largeur de bande spectrale de 8nm. Ce système est conçu pour fonctionner à 300 fs. A l'aide d'un autocorrélateur multicoup, la durée d'impulsion a été mesurée à 305 fs (une trace de l'autocorrélation est donnée à la Figure V-30). Cependant, par désalignement du module de compression, une deuxième série d'essais avec ce laser à 670 fs a pu être réalisée. Le taux de répétition du laser a été fixé à 50 kHz et une cellule de Pockels couplée à un polariseur permet l'extraction d'une seule impulsion laser. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à une lentille plan convexe (longueur focale = 150 mm). La mesure du profil spatial du faisceau a été réalisée dans le plan de l'échantillon avec une caméra CCD. Le diamètre du faisceau est 65 μm

1/e pour la configuration 670 fs et 64 μm pour la configuration 300 fs (Figure V-30). La mesure d'énergie, l'étalonnage et le système de détection des dommages sont les mêmes que ceux décrits dans le paragraphe précédent.

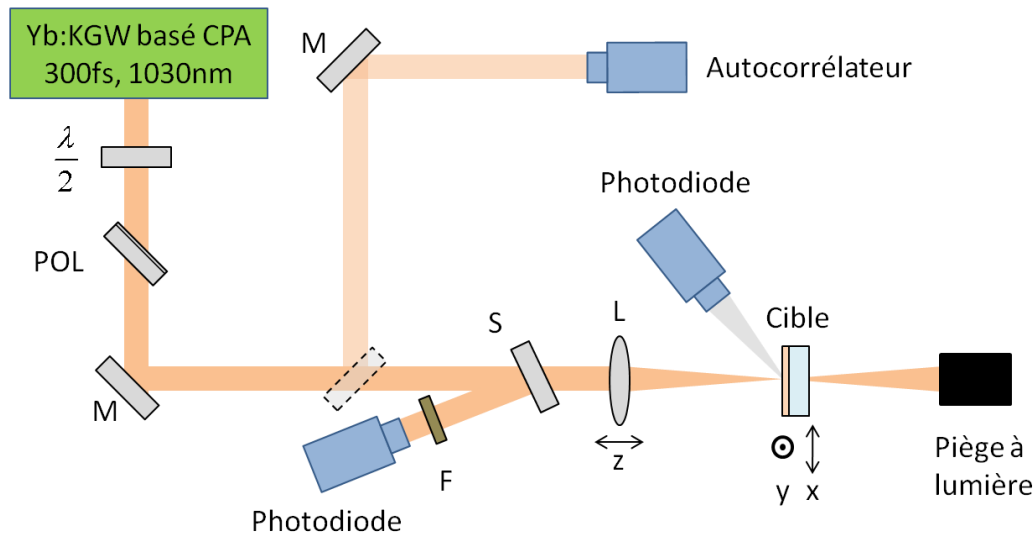


Figure V-28 : Banc d'endommagement laser délivrant des impulsions de 305fs

D. Banc de test femtoseconde (VULRC)

Le dernier système laser utilisé pour nos mesures de LIDT est plus complexe (Figure V-29). Comme nous l'avons vu au paragraphe Chapitre I F.2.1, le seuil d'endommagement en régime femtoseconde dépend de la longueur d'onde. Il est donc nécessaire d'utiliser pour ce test une longueur d'onde égale à 1030 nm tout en atteignant une durée d'impulsion inférieure à 100 fs. Nous avons donc travaillé avec un système laser pompé par diode Coherent Legend basé sur un oscillateur TI: Saphire avec verrouillage de modes par effet lentille de Kerr, couplé à un amplificateur régénératif stabilisé en température. La source est ensuite combinée à un amplificateur paramétrique optique (OPERA de Coherent) afin de convertir les impulsions de 800 à 1030 nm pour une largeur de bande spectrale de 40 nm. La durée d'impulsion estimée à la sortie du système est de 45 fs (Figure V-30). Pour des raisons de stabilité, le taux de répétition a été fixé à 10 Hz et un obturateur mécanique a été utilisé pour extraire des impulsions uniques. La mesure de l'énergie et les procédures d'étalonnage sont les mêmes que celles décrites au paragraphe B. Seule une détection des dommages ex situ a pu être réalisée au microscope (décrit dans le paragraphe 2). Afin d'éviter l'élargissement de l'impulsion (voir paragraphe Chapitre I B.1), qui pourrait introduire un biais dans nos mesures, un miroir parabolique hors axe est utilisé pour la focalisation sur la surface de l'échantillon ($f = 50,8 \text{ mm}$). Le profil de faisceau a été mesuré avec une caméra CCD et un système de grossissement. Le diamètre du faisceau n'est que de 31 μm à 1/e afin de conserver un niveau de fluence suffisant pour le test.

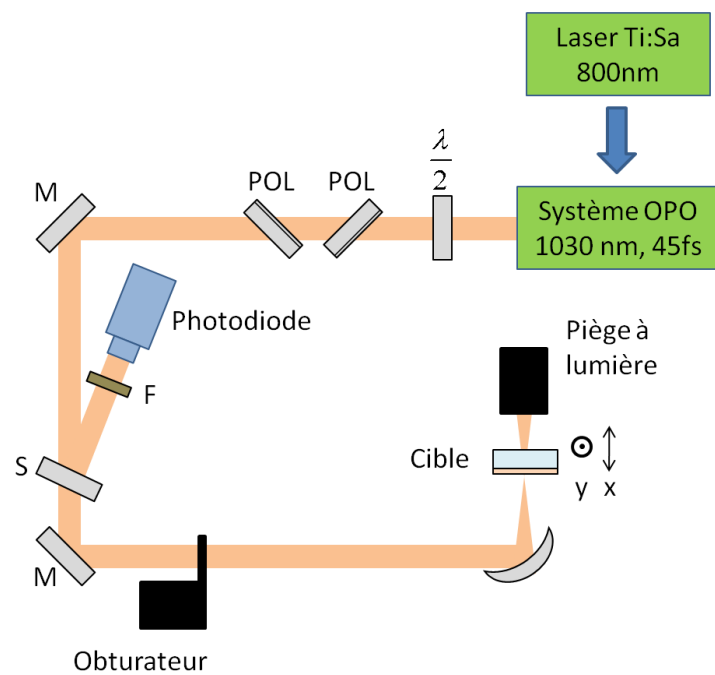


Figure V-29 : Banc d'endommagement laser délivrant des impulsions de 45fs

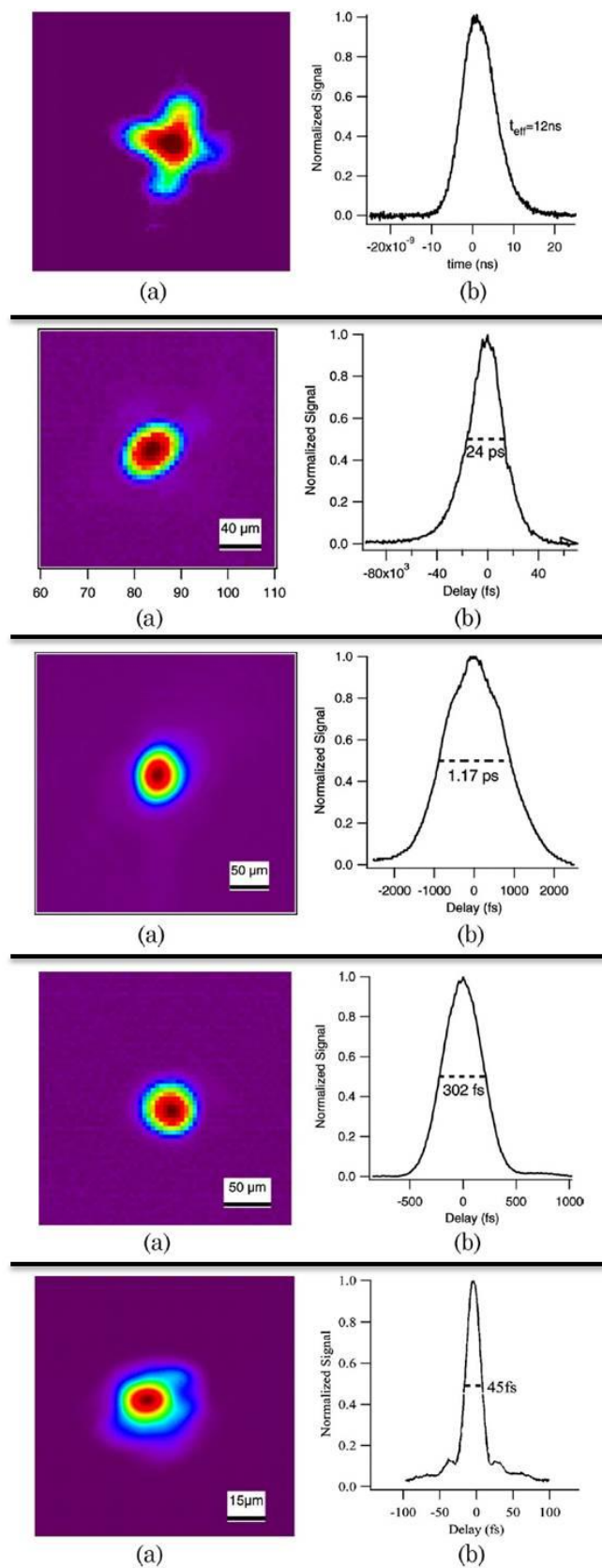


Figure V-30 : Profils spatiaux et temporels des différents bancs de test.

Annexe E. Structures périodiques

L'envoi d'une impulsion femtoseconde unique sur monocouches diélectriques peut provoquer dans certains cas une structuration de la surface. Des motifs périodiques, avec ou sans anneaux, ont pu être observés sur monocouches d'oxydes purs (cf. **Figure V-31**) et sur les mixtures (cf. **Figure V-32**).

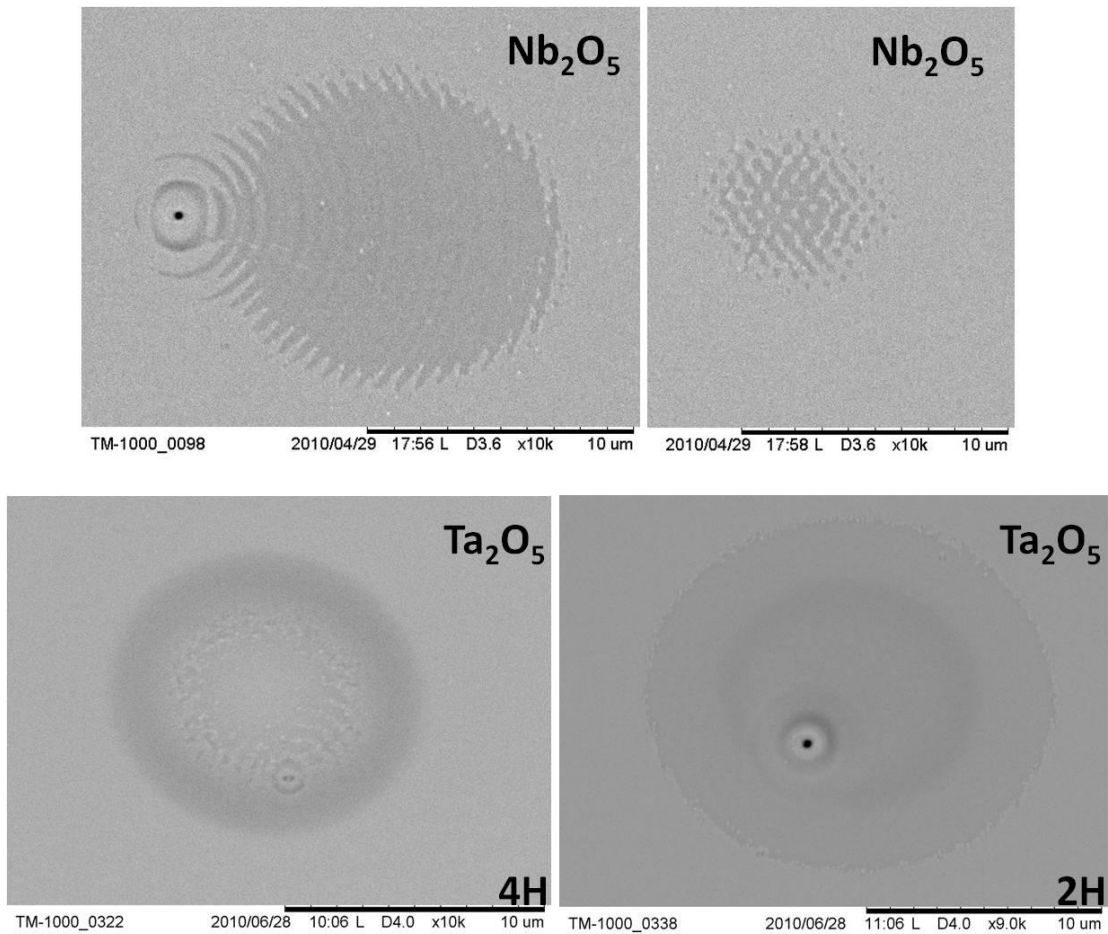


Figure V-31 : Exemples de structures obtenues sur oxydes purs pour une impulsion unique d'environ 500fs.

Ces structures apparaissent aléatoirement et ce quelque soit la fluence, pourvu que celle-ci soit supérieure au seuil d'endommagement. En effet, en dessous du seuil, aucune structure n'est observable, la courbe de probabilité d'endommagement conservant son caractère déterministe. La période séparant deux motifs est identique quelque soit le matériau et est estimée à environ 600nm.

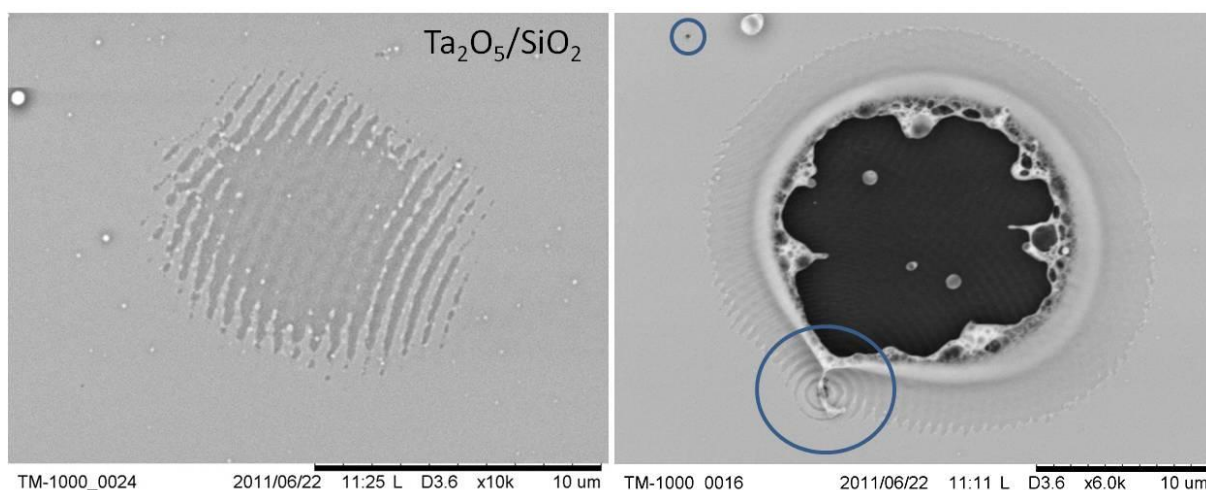


Figure V-32 : Images MEB de structures périodiques obtenues sur mixtures.

Les structures périodiques observées sur nos échantillons peuvent être apparentées à des ripples. Comme nous l'avons vu au paragraphe Chapitre I F.4, de nombreux modèles ont été développés pour expliquer ce type de phénomène. Un certain consensus émerge cependant. En effet la structuration périodique des surfaces de matériaux irradiés semble liée à une modulation périodique du dépôt d'énergie électromagnétique.

Une explication de cette modulation est basée sur un mécanisme d'interférence entre l'onde laser incidente et les ondes diffusées le long de la surface.[230] Or ce phénomène nécessite la présence d'un diffuseur. Dans le cas présent une imperfection de la couche ou une rayure sur la surface du substrat peuvent être à l'origine de ce phénomène. Lors du test d'endommagement chaque site endommagé provoque autour de lui le dépôt d'une certaine quantité de matière éjectée. Il est possible qu'une partie de cette matière se retrouve localisée sur le site de test suivant, et provoque par sa présence la formation de ripples. Le phénomène d'interférence peut également se produire entre les oscillations du plasma (plasmons) et le faisceau incident. [231, 232]

Un autre scénario peut être envisagé. La présence de points chauds dans le faisceau peut provoquer une modification locale de l'indice de réfraction et interférer avec le reste du faisceau. Or les observations du profil spatial démontrent une absence de points chauds pour notre faisceau laser. La thèse du diffuseur semble renforcée.

De récents travaux ont remis en question l'applicabilité du modèle classique d'interférences en régime femtoseconde. [230] Un modèle alternatif initialement établi pour rendre compte de la structuration périodique de surfaces soumises à un faisceau d'ions semble plus approprié. Cette interprétation est basée sur un phénomène d'auto-organisation de la surface suite à une perturbation. L'auto-organisation émerge de la compétition entre un processus d'érosion, générateur de surface, et la relaxation de cette dernière par diffusion. Le même principe de compétition peut être retenu dans le cadre de la formation des ripples avec une irradiation laser en régime femtoseconde. En particulier pour l'interaction avec les diélectriques, le phénomène d'explosion coulombienne conduit à une érosion de la surface analogue à celle induite par un faisceau d'ions .[230]. Le processus d'explosion de

phase pourrait aussi être responsable de la déstabilisation de la surface irradiée provoquant la formation de structures périodiques par auto-organisation .[230]

Par ailleurs des structures en forme de lignes ont été également observées, comme reportées en **Figure V-33**. La présence d'une rayure en surface du substrat peut être à l'origine d'une telle structure. Des lignes parallèles aux rayures apparaissent également. Ce type de « ripples » a été observé pour des impulsions nanosecondes.[233].

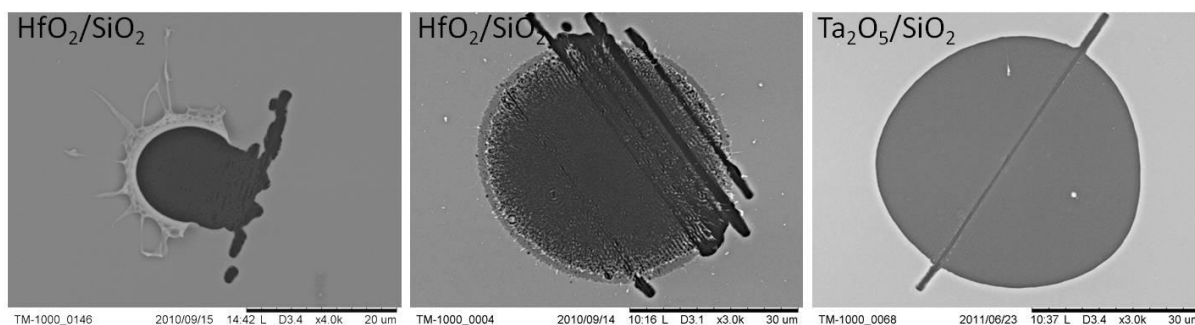


Figure V-33 : Images MEB de structures rectilignes observées sur différentes mixtures.

Résumé

L'endommagement laser est le résultat d'une interaction laser-matière qui se traduit par une dégradation physique des optiques, entraînant une détérioration de leur fonction optique. C'est un des facteurs limitant le développement des lasers de puissance et de leurs applications. Dans les matériaux diélectriques et en régime femtoseconde, ce phénomène repose sur des processus non linéaires et dépend des propriétés intrinsèques du matériau, contrairement au régime nanoseconde. Un banc d'endommagement laser femtoseconde a été développé et appliqué à l'étude du comportement des couches minces diélectriques. Le caractère déterministe de l'endommagement femtoseconde a été confirmé sur les substrats et les couches minces. Nous montrons de plus que les couches minces sont le siège d'effets transitoires, capables d'affecter le seuil d'endommagement, lorsque la densité d'électrons libres atteint une valeur critique. Un modèle dynamique a été développé afin de prendre en compte ces effets. Son efficacité à prédire l'évolution du seuil d'endommagement en fonction de la durée de l'impulsion a été démontrée expérimentalement. Les tests d'endommagement menés sur des monocouches HfO_2 montrent une dépendance du seuil d'endommagement avec la technique de dépôt. Par ailleurs le comportement linéaire du seuil d'endommagement en fonction de la largeur de bande interdite a été confirmé pour les oxydes purs. Enfin nous présentons la première étude exhaustive sur la tenue au flux de mixtures d'oxydes, menée en collaboration avec le centre laser de l'Université de Vilnius, Lituanie et le Laser Zentrum Hannover LZH, Allemagne.

Mots clés : Endommagement laser, couches minces, interaction laser matière, composants optiques, mixtures, impulsions subpicoseconde, impulsions femtoseconde.

Abstract

The laser damage is the result of a laser-matter interaction leading to the physical degradation of the optics, causing a deterioration of their optical function. This is one factor limiting the development of high power lasers and their applications. In dielectric materials and sub-picosecond regime, this phenomenon is based on non-linear processes and depends on the intrinsic properties of the material, as opposed to the nanosecond regime. A bench dedicated to the measurement of laser damage threshold has been developed and applied to study the behavior of optical dielectric thin films at 1030nm. The deterministic nature of sub-picosecond damage was evidenced on the substrates and thin films. A predictive model based on photo-ionisation and avalanche effects was developed for interpretation of the measurements. This model is specific to the case of multilayer optical effects since interference effects and transient response of the films are taken into account. Its effectiveness in predicting the evolution of the damage threshold as a function of pulse duration on HfO_2 films. Moreover, the linear behavior of the damage threshold with the band gap has been experimentally observed for oxide materials and described by the model. Finally we present the first exhaustive study on the optical resistance of oxides mixtures, conducted in collaboration with the University of Vilnius, Lithuania, and the Laser Zentrum Hannover LZH, Germany.

Keywords : Laser damage, optical thin films, laser-matter interaction, optical components, mixtures, subpicosecond pulses, femtosecond pulses.